

DOCKET NO.: 278069US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Alexander DARDIN, et al.
SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION
FILED: HERewith
INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP04/00594
INTERNATIONAL FILING DATE: January 24, 2004
FOR: LUBRICATING OIL COMPOSITION WITH GOOD FRICTIONAL PROPERTIES

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

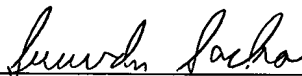
Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Germany	103 14 776.4	31 March 2003

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP04/00594. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

BEST AVAILABLE COPY

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



EP04/594

REC'D 08 MAR 2004	
WIPO	PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 14 776.4

Anmeldetag: 31. März 2003

Anmelder/Inhaber: RohMax Additives GmbH, Darmstadt/DE

Bezeichnung: Schmierölzusammensetzung mit guten Reib-eigenschaften

IPC: C 10 M 145/02

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 29. Oktober 2003
 Deutsches Patent- und Markenamt
 Der Präsident
 Im Auftrag

Schäfer

**PRIORITY
DOCUMENT**
 SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
 COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Schmierölszusammensetzung mit guten Reibeigenschaften

Die vorliegende Erfindung betrifft Schmierölszusammensetzungen mit guten Reibeigenschaften, Verfahren zur Herstellung dieser Schmierölszusammensetzungen sowie Verwendung.

Die Effizienz von modernen Getrieben, Motoren oder Hydraulikpumpen hängt neben der Beschaffenheit der Maschinenteile auch stark von den Reibeigenschaften des eingesetzten Schmierstoffes ab. Für die Entwicklung solcher Schmierstoffe ist es von besonderer Bedeutung, Kenntnis über die Wirkung der eingesetzten Schmierstoffkomponenten in Bezug auf Filmbildung und Reibung zu haben, wobei die Wahl geeigneter Additive z.B. dazu führen kann, den durchschnittlichen Kraftstoffverbrauch eines Fahrzeugs um einige Prozent zu senken. Als besonders wirkungsvolle Bestandteile eines Schmierstoffs können hierbei Grundöle mit besonders niedriger Viskosität und damit niedriger inherenter Reibung sowie organische Reibverminderer (*Friction Modifiers*) genannt werden. Ein Beispiel für diesen Trend ist die neueste Generation von sog. Leichtlauf-Motorenölen der SAE Klassen 5W-20, SAE 5W-30 oder SAE 0W-20, der sich in analoger Weise auch bei Ölen für manuelle und automatische Getriebe finden lässt.

Durch eine Entwicklung parallel zu den Kraftstoffsparenden Schmierstoffen ist der Einsatz von reibmindernden Additiven noch wichtiger geworden: Heutige Getriebe- und Pumpengehäuse sind in ihren Ausmaßen deutlich kleiner, sie werden schlechter gekühlt und sowohl Zahnräder als auch Lager müssen höhere Lasten tragen. Dadurch sind die Betriebstemperaturen weitaus höher als in der Vergangenheit. Als Folge davon weist der tribologische Kontakt zwischen zwei sich gegeneinander bewegendenden Oberflächen eine reduzierte Filmdicke auf und der Schmierstoff und die darin enthaltenen Additive müssen

in der Lage sein, unter diesen Mischreibungsbedingungen einen niedrigen Reibungsverlust zu gewährleisten und die Oberflächen vor Verschleiß zu schützen.

Nach dem heutigen Stand der Technik wird angenommen, dass typische öllösliche reibvermindernde Schmierstoffadditive entweder an der Metalloberfläche eines Reibkontaktes adsorbieren oder sog.

Reaktionsschichten bilden. Erstere bestehen üblicherweise aus langkettigen Carbonsäuren und deren Salzen, Estern, Ether, Alkoholen, Aminen, Amiden und Imiden. Als Wirkweise solcher Reibverminderer wird eine Ausrichtung der polaren Gruppen und eine damit verbundene Filmbildung auf der Oberfläche im

Reibkontakt angenommen. Durch einen solchen Film wird dann bei Versagen des eigentlichen Ölfilms die Berührung der Festkörper verhindert. Der tatsächliche Mechanismus und der Einfluss von polaren Wechselwirkungen wie Dipol-Dipol-Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrückenbindungen ist allerdings nicht abschließend geklärt.

Typische Reaktionsschichten bildende Reibverminderer sind z.B. gesättigte Fettsäureester, Phosphor- und Triphosphorsäureester, Xanthogenate oder schwefelhaltige Fettsäuren. Zu dieser Klasse zählen auch Verbindungen, die unter der tribologischen Beanspruchung im Reibkontakt keine festen, sondern flüssige Reaktionsprodukte mit hoher Tragfähigkeit bilden. Als Beispiele hierfür sind ungesättigte Fettsäuren, Partialester aus Dicarbonsäuren, Dialkylphthalsäureester und sulfurierte Olefingemische zu nennen. Die Funktion solcher reibungsmindernder Additive ist der der sog. EP-Additive sehr ähnlich, wobei die Bildung einer 'Reaktionsschicht' im Schmierpalt breiter bei milderer Mischreibungsbedingungen ablaufen muss.

Darüber hinaus können auch metallorganische Verbindungen wie Molybdendithiophosphonate und -dicarbamate, organischen Kupferverbindungen, sowie einige Festschmierstoffe wie Graphit und MoS_2 als reibmindernde Zusätze in Schmierstoffen wirken.

Nachteilig an diesen Verbindungen ist deren recht hoher Preis. Darüber hinaus sind viele Verbindungen sehr polar, so dass diese sich nicht in vollsynthetischen Schmierölen lösen.

Die Reibeigenschaften von Schmierstoffen, die öllösliche Polymeren enthalten, ist Bestandteil mehrerer Patentschriften und Publikationen. Dabei wird nur in wenigen Fällen eine Beziehung zwischen den spezifischen Reibeigenschaften und der Anwesenheit von Polymeren oder VI-Verbesserern oder deren Struktur beschrieben:

JP 05271331 beansprucht die Herstellung von Polymeren und deren Einsatz in Schmierstoffen. Beschrieben wird ein Copolymer eines α -Olefins und eines dibasischen Esters und dessen Umsetzung mit Alkanolaminen, Cycloalkanolaminen, heterocyclischen Aminen und Polyalkylen-polyaminen. Der dieses statistische Copolymer enthaltende Schmierstoff besitzt gegenüber einer Referenz einen von 0,1104 auf 0,07134 reduzierten Reibkoeffizienten, was am Beispiel eines Falex-Reibtests (ASTM D 2714) gezeigt wird. Nachteilig an diesen Polymeren ist insbesondere deren komplexe Herstellung.

JP 2000355695 (US 6426323) beschreibt Schmierstoffzusammensetzungen für kontinuierliche automatische Getriebe (CVT's), die dispergierende VI-Verbesserer enthalten. Dabei werden vorzugsweise Polyalkylmethacrylate mit dispergierenden Comonomeren wie Dimethylaminoethylmethacrylat, 2-Methyl-5-vinylpyridin und N-Vinylpyrrolidon als VI-Verbesserer eingesetzt, um eine verbesserte Oxidationsstabilität zu erlangen. Reibversuche an diesen Schmierstoffen sind exemplarisch beschrieben, allerdings wird nicht auf den Einfluss der o.g. VI-Verbesserer eingegangen.

EP 570073 beschreibt Bor-enhaltende Polyalkylacrylate und -methacrylate als Schmierstoffadditive, die gleichzeitig die Wirkung eines VII's und eines

Reibverminderers (friction modifiers) besitzen. Hierbei werden als reibmindernde Komponenten bekannte zyklische Borverbindungen als funktionelle Gruppen in die Seitenketten üblicher PAMA-VI-Verbesserer statistisch eingebaut. Als relevante Tests werden Ergebnisse von SRV (Schwing-Reib-Verschleiß) und LFW-1 Tribometer (ASTM D 2714 = Falex Test) Reibtests im Vergleich zu kommerziellen PAMA VI-Verbesserern beschrieben. Nachteilig an diesen Copolymeren ist deren recht aufwendige Herstellung, so dass derartige Produkte bis heute nicht in größerem Maßstab kommerziell eingesetzt werden.

EP 286996 (US 5064546) beansprucht Schmierstoffzusammensetzungen einer bestimmten naphthenbasischen Grundölszusammensetzung, die 0,01-5% eines Friction Modifiers enthalten und besonders für automatische und kontinuierliche Getriebe geeignet sind. VI-Verbesserer, insbesondere PAMA's sind als zusätzliche Komponenten erwähnt, ihr Typ wird aber in Bezug auf das Reibverhalten der Formulierung als unkritisch beurteilt.

US 4699723 beschreibt dispergierende Multifunktions-VI-Verbesserer, aufgebaut aus Ethylen-Propylen-Copolymeren (OCP's), auf die eine dispergierende, antioxidativ wirkende funktionelle Gruppe aufgepfropft ist. Ein Einfluss dieser VII's auf die Reibeigenschaften der resultierenden Schmierstoffe ist nicht beschrieben. Hierbei werden im allgemeinen statistische Copolymere erhalten, die keine reibungsverbesserenden Eigenschaften aufweisen.

US 6444622 und *US 6303547* beschreiben reibmodifizierte Schmierstoffe, wobei die Reibeigenschaften durch die Kombination verbesserter klassischer Reibverminderer, in diesem Fall einer C₅-C₆₀ Carbonsäure und eines Amins, beeinflusst werden. Der Zusatz von Polyalkylmethacrylat-VI-Verbesserern wird nur im Zusammenhang mit der Einstellung der Schmierölviskosität (SAE Grad) und der Scherstabilität mit beansprucht.

EP 0747464 beschreibt eine Schmierstoffzusammensetzung mit lang anhaltenden 'anti-shudder' Reibeigenschaften für die Anwendung in automatischen Getrieben. Die Zusammensetzung enthält alkoxylierte Fettsäureamine sowie eine Mischung anderer reibvermindernder Additive (friction modifier). Dispergierende und nicht-dispergierende VI-Verbesserer werden in den Ansprüchen lediglich als weitere Komponenten des Schmierstoffs erwähnt, ohne dass ein Einfluss auf die Reibeigenschaften des Schmierstoffs beschrieben wird.

WO 00/58423 beschreibt Hochleistungs-Motorenöle und andere Schmierstoffe basierend auf einer Mischung von einem Polyalphaolefin mit hohem VI (HVI-PAO) und einem höhermolekularem Verdicker (typischerweise ein hydriertes Poly(styrol-co-isopren), HSI, ein Ethylen-Propylen Copolymer (OCP) oder ein Polyisobutylen (PIB) mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht M_w von 10000 bis 100000 g/mol. Den beanspruchten Schmierstoffen werden erhöhte Schmierfilmdicken und guter Verschleißschutz gegenüber dem Stand der Technik zugesprochen.

Die Autoren betonen, dass die Verwendung üblicher hochmolekularer VI-Verbesserer aufgrund des nicht-Newton'schen Verhaltens der resultierenden Öle erhebliche Nachteile aufweist. So soll insbesondere die Dicke des Schmierfilms im Reibkontakt aufgrund der hohen Scherbeanspruchung und der geringen temporären Scherstabilität solcher polymeren Additive reduziert sein. Dieses Verhalten von Schmierstoffen, die Polymere enthalten wird durch die vorliegende Erfindung widerlegt.

US 6358896 beschreibt Reibverminderer für Motorenölszusammensetzungen mit verbesserter Kraftstoffeffizienz auf Basis von Keto-amiden und -estern. Polymere Viskositätsindexverbesserer sind in der Patentschrift als

Komponenten solcher Schmierstoffe genannt. Dispergierende VII's sind nur in Bezug auf ihre Wirkung als Dispergiermittel erwähnt.

WO 9524458 (US 5622924) beanspruchen Viskositätsindexverbesserer mit einem Anteil von min. 70 Gew.-% an Alkylmethacrylaten mit nicht mehr als 10 Kohlenstoffatomen. Neben guten Tieftemperatureigenschaften besitzen die mit solchen VI-Verbesserern formulierten Öle auch verbesserte niedrige Reibeigenschaften, wenn sie in Kombination mit einem molybdenhaltigen Friction Modifier eingesetzt werden.

JP 08157855 beschreibt Schmierstoffe, die VI-Verbesserer enthalten, die die Wirkung eines auf Molybden basierten Friction Modifier maximieren.

Beansprucht werden die gleichen Polymere, wie in WO 9524458 beschrieben.

US 3925217 beansprucht Schmierstoffe, bestehend aus Verbindungen, die einen oder zwei Cyclohexylringe besitzen und für eine verbesserte Filmdicke im Reibkontakt von Rollenlagern sorgen.

Anmerkung: Diese Patentschrift ist die Basis für sog. Traktionsflüssigkeiten, d.h. Schmierstoffe, die aufgrund ihrer Reibeigenschaften im hydrodynamischen Bereich (bei hohen Geschwindigkeiten) über den Reibkontakt Kräfte übertragen können. Erwünscht sind hier besonders hohe Traktions- bzw. Reibkoeffizienten, um die Kraftübertragung möglichst effizient zu gestalten.

Hiervon leiten sich eine Reihe von Patentschriften ab, die auch Polymere, Polyalkylacrylate oder -methacrylate oder andere VI-Verbesserer mit cyclischen Strukturen beschreiben. Hier sind z.B. zu nennen:

- WO 8902911 / EP 339088
- JP 61044997
- JP 61019697

Der Inhalt dieser Patente bezieht sich jedoch auf die Erreichung eines möglichst hohen Reib-/Traktionskoeffizienten unter o.g. hydrodynamischen Bedingungen, bei denen der Reibkontakt komplett durch einen Schmierfilm getrennt ist. Auch wenn, die Beeinflussung der Reibeigenschaften für diese Flüssigkeiten wichtig ist, ist der Effekt der Öle, Additive und insbesondere VI-Verbesserer entgegengesetzt zu denen, die reibmindernd im Gebiet der Mischreibung

wirken sollen. So wurden die Traktionseigenschaften von Polymerlösungen untersucht von Kyotani et al. und gefunden, dass Polymere mit zyklischen Seitenketten eine Tendenz zu höheren Reib-/Traktionskoeffizienten zeigen (Kyotani, T.; Yamada, Y.; Tezuka, T.; Yamamoto, H.; Tamai, Y.; *Sekiyu Gakkaishi* (1987), **30(5)**, 353-8).

In der wissenschaftlichen Literatur sind teilweise kontroverse Aussagen zum Einfluss von Polymeren auf das Reibverhalten von Schmierstoffen zu finden:

Kugimiya folgert aus seinen Reibversuchen an Schmierölen für automatische Getriebe, dass Viskositätsindexverbesserer—sowohl Polyalkylmethacrylate als auch Olefincopolymere—keinen Einfluss auf die Reibeigenschaften der Öle besitzen (Kugimiya, T.; *Toraiborojitsuto* (2000), **45(5)**, 387-395).

Zu ähnlichen Ergebnissen kommen Rodgers et al. für Polyalkylmethacrylate, deren N-Vinylpyrrolidon Copolymere und Polyisobutylen in Schmierstoffanwendungen für automatische Getriebe (Rodgers, John J.; Gallopoulos, Nicholas E; *ASLE Trans.* (1967), **10(1)**, 102-12, discussion 113-14). Weder Polyalkylmethacrylate noch PIB zeigen eine Änderung der

Reibcharakteristika (Reibkurve). Lediglich PMA-N-Vinylpyrrolidon Copolymere führen bzgl. des statischen Reibkoeffizienten eher zu einer Erniedrigung. Dieses Verhalten wurde jedoch allein auf die höhere Viskosität der in der Studie untersuchten Öle mit VI-Verbesserer zurückgeführt, nicht auf die Struktur des Polymers.

Gunsel et al. berichten über einige VI-Verbesserer, die bis zu 20 nm dicke Filme in Reibkontakten bilden und somit das Erreichen des Grenzzreibungsbereiches hin zu langsameren Gleit- und Rollgeschwindigkeiten verschieben können (Gunsel, S.; Smeeth, M.; Spikes, H.; *Society of Automotive Engineers*, (1996), **SP-1209** (Subjects in Engine Oil Rheology and Tribology), 85-109). Hierbei wird kein Zusammenhang zwischen der Struktur der Polymere und deren Einfluss auf das tatsächliche Reibverhalten der Schmierstoffmischung gegeben.

Dagegen finden Sharma et al., dass Viskositätsindexverbesserer, insbesondere Polyalkylmethacrylate in PAO, keinen signifikanten Beitrag zur Filmdicke des Schmierstoffs in einem Reibkontakt leisten (Sharma, S.-K.; Forster, N.-H.; Gschwender, L.-J.; *Tribol. Trans.* (1993), **36(4)**, 555-64).

Yoshida folgert aus seinen Verschleißexperimenten sogar, dass Polyalkylmethacrylate sich bei hohen Lasten vor dem eigentlichen Schmierspalt eines Reibkontaktes anreichern, zu einer Ölverarmung und damit zu hoher Reibung im Schmierspalt führen (Yoshida, K.; *Tribol. Trans.* (1990), **33(20)**, 229-37).

Problematisch an den bekannten Friction Modifier ist somit deren Preis. Des weiteren ist die Löslichkeit von vielen bekannten reibungsvermindernden Additiven in neuartigen vollsynthetischen Ölen gering.

Darüber hinaus wirken viele der zuvor beschriebenen Additive lediglich als Friction Modifier. Wünschenswert ist jedoch, dass ein Additiv einem Grundöl weitere günstige Eigenschaften verleiht. Hierdurch kann der gesamte Zusatz an Additiven verringert werden, wodurch weitere Kosten gespart werden können.

In Anbetracht des Standes der Technik ist es nun Aufgabe der vorliegenden Erfindung hochwirksame reibungsvermindernde Additive zur Verfügung zu stellen, die besonders kostengünstig hergestellt werden können. Des weiteren war Aufgabe der vorliegenden Erfindung Additive zur Verfügung zu stellen, die eine hohe Stabilität gegen Oxidation und thermische Belastung sowie eine hohe Scherfestigkeit besitzen. Des weiteren sollten die Additive auch in sehr unpolaren Schmierölen, beispielsweise in vollsynthetischen Ölen in großen Mengen löslich sein. Darüber hinaus war es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung Additive zur Verfügung zu stellen, die neben einer reibungsvermindernden Wirkung zusätzlich die Fließeigenschaften der Schmieröls verbessern, also eine viskositätsindexverbessernde Wirkung aufweisen.

Gelöst werden diese sowie weitere nicht explizit genannte Aufgaben, die jedoch aus den hierin einleitend diskutierten Zusammenhängen ohne weiteres ableitbar oder erschließbar sind, durch Schmierölszusammensetzungen mit allen Merkmalen des Patentanspruchs 1. Zweckmäßige Abwandlungen der erfindungsgemäßen Schmierölszusammensetzungen werden in den auf Anspruch 1 rückbezogenen Ansprüchen unter Schutz gestellt.

Dadurch, dass als Additiv mit reibungsvermindernden Eigenschaften ein Blockcopolymer in einem Schmieröl eingesetzt werden, wobei das Blockcopolymer hydrophobe Segmente P und polare Segmente D umfasst, wobei die hydrophoben Segmente durch Polymerisation von Monomerenzusammensetzungen erhalten werden, die

a) 0 bis 40 Gew.-% einer oder mehreren ethylenisch ungesättigten Esterverbindungen der Formel (I)



worin R Wasserstoff oder Methyl darstellt, R¹ einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen bedeutet, R² und R³ unabhängig Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel -COOR' darstellen, worin R' Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen bedeutet,

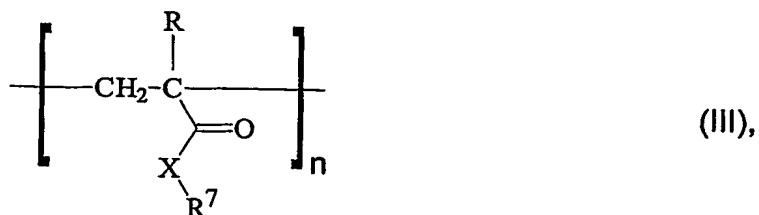
b) 50 bis 100 Gew.-% einer oder mehreren ethylenisch ungesättigten Esterverbindungen der Formel (II)



worin R Wasserstoff oder Methyl darstellt, R⁴ einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen bedeutet, R⁵ und R⁶ unabhängig Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel -COOR'' darstellen, worin R'' Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen bedeutet,

c) 0 bis 50 Gew.-% Comonomer besteht

und wobei die polare Segmente durch die Formel (III) darstellbar sind,



worin R unabhängig Wasserstoff oder Methyl, R^7 unabhängig eine 2 bis 1000 Kohlenstoffatome umfassende Gruppe mit mindestens einem Heteroatom, X unabhängig ein Schwefel- oder Sauerstoffatom oder eine Gruppe der Formel NR^8 , worin R^8 unabhängig Wasserstoff oder eine Gruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und n eine ganze Zahl größer oder gleich 3 darstellt, gelingt es kostengünstige Schmierstoffzusammensetzung zur Verfügung zu stellen, die besonders gute Reibeigenschaften aufweisen.

Darüber hinaus zeigen Schmierstoffzusammensetzung, die die erfindungsgemäßen Blockcopolymere umfassen, hervorragende Eigenschaften als Viskositätsindexverbesserer. Die Viskositätsindex verbessernde Wirkung zeigt sich beispielsweise anhand der kinematischen Viskositäten bei 40°C und 100°C gemäß ASTM D 2270

Des weiteren weisen die erfindungsgemäßen Schmierstoffzusammensetzung hervorragende Tieftemperatureigenschaften auf. Die Tieftemperatureigenschaften können durch Minirotationsviskosimetriewerte (MRV), die gemäß ASTM D 4684 erhalten werden können, und Scanning-Brookfieldresultate, wie diese sich nach ASTM D 5133 ergeben. Eine stockpunktverbessernde Wirkung der erfindungsgemäß in Schmierölen einzusetzenden Blockcopolymere kann beispielsweise gemäß ASTM D 97 bestimmt werden.

Falls bestimmte Fließeigenschaften bei einer vorgegebenen Temperatur erzielt werden sollen, so kann die Menge an Additiv durch die vorliegende Erfindung vermindert werden.

Zugleich lassen sich durch die erfindungsgemäßen Schmierstoffzusammensetzung eine Reihe weiterer Vorteile erzielen. Hierzu gehören u.a.:

- ⇒ Die erfindungsgemäßen Schmierstoffzusammensetzungen können kostengünstig hergestellt werden.
- ⇒ Die Schmierstoffzusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können bei einem vorgegebenen Eigenschaftsprofil einen besonders geringen Gesamtadditivgehalt aufweisen.
- ⇒ Die erfindungsgemäßen Schmierstoffzusammensetzungen können sehr große Mengen an synthetischen Ölen umfassen, da die erfindungsgemäß als reibungsverminderndes Additiv verwendeten Blockcopolymere auch in sehr unpolaren Ölen löslich sind.
- ⇒ Die in den erfindungsgemäßen Schmierstoffzusammensetzungen enthaltenen Blockcopolymere zeigen eine hohe Oxidationsstabilität und sind chemisch sehr beständig.

Blockcopolymere bezeichnen Copolymere, die mindestens zwei Blöcke aufweisen. Blöcke sind hierbei Segmente des Copolymers, die eine konstante Zusammensetzung aus einem oder mehreren Monomerbausteinen aufweisen.

Die erfindungsgemäß als reibungsverminderndes Additiv zu verwendenden Blockcopolymere umfassen hydrophobe Segmente, die durch Polymerisation von Monomerenzusammensetzungen erhalten werden, die insbesondere (Meth)acrylate, Maleate und/oder Fumarate aufweisen können, die unterschiedliche Alkoholreste aufweisen können.

Der Ausdruck (Meth)acrylate umfaßt Methacrylate und Acrylate sowie Mischungen aus beiden. Diese Monomere sind weithin bekannt. Hierbei kann der Alkylrest linear, cyclisch oder verzweigt sein.

Mischungen, aus denen die hydrophoben Segmente der Blockcopolymere erhältlich sind, können 0 bis 40 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomerenzusammensetzungen zur Herstellung der hydrophoben Segmente, einer oder mehreren ethylenisch ungesättigten Esterverbindungen der Formel (I) enthalten



worin R Wasserstoff oder Methyl darstellt, R¹ einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen bedeutet, R² und R³ unabhängig Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel -COOR' darstellen, worin R' Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen bedeutet.

Beispiele für Komponente a) sind unter anderem

(Meth)acrylate, Fumarate und Maleate, die sich von gesättigten Alkoholen ableiten, wie Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n-Propyl(meth)acrylat, iso-Propyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, tert-Butyl(meth)acrylat und Pentyl(meth)acrylat;

Cycloalkyl(meth)acrylate, wie Cyclopentyl(meth)acrylat;

(Meth)acrylate, die sich von ungesättigten Alkoholen ableiten, wie 2-Propinyl(meth)acrylat, Allyl(meth)acrylat und Vinyl(meth)acrylat.

Als weiteren Bestandteil können die zur Herstellung der hydrophoben Segmente zu polymerisierenden Zusammensetzungen 50 bis 100 Gew.-%, insbesondere 55 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomerenzusammensetzungen zur Herstellung der hydrophoben Segmente,

einer oder mehreren ethylenisch ungesättigten Esterverbindungen der Formel (II)



worin R Wasserstoff oder Methyl darstellt, R⁴ einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen bedeutet, R⁵ und R⁶ unabhängig Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel -COOR" darstellen, worin R" Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen bedeutet, enthalten.

Zu diesen gehören unter anderem

(Meth)acrylate, Fumarate und Maleate, die sich von gesättigten Alkoholen ableiten, wie Hexyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Heptyl(meth)acrylat, 2-tert.-Butylheptyl(meth)acrylat, Octyl(meth)acrylat, 3-iso-Propylheptyl(meth)acrylat, Nonyl(meth)acrylat, Decyl(meth)acrylat, Undecyl(meth)acrylat, 5-Methylundecyl(meth)acrylat, Dodecyl(meth)acrylat, 2-Methyldodecyl(meth)acrylat, Tridecyl(meth)acrylat, 5-Methyltridecyl(meth)acrylat, Tetradecyl(meth)acrylat, Pentadecyl(meth)acrylat, Hexadecyl(meth)acrylat, 2-Methylhexadecyl(meth)acrylat, Heptadecyl(meth)acrylat, 5-iso-Propylheptadecyl(meth)acrylat, 4-tert.-Butyloctadecyl(meth)acrylat, 5-Ethyloctadecyl(meth)acrylat, 3-iso-Propyloctadecyl(meth)acrylat, Octadecyl(meth)acrylat, Nonadecyl(meth)acrylat, Eicosyl(meth)acrylat, Cetyleicosyl(meth)acrylat, Stearyleicosyl(meth)acrylat, Docosyl(meth)acrylat und/oder Eicosyltetratriacontyl(meth)acrylat; Cycloalkyl(meth)acrylate, wie 2,4,5-Tri-t-butyl-3-Vinylcyclohexyl(meth)acrylat, 2,3,4,5-Tetra-t-butylcyclohexyl(meth)acrylat;

(Meth)acrylate, die sich von ungesättigten Alkoholen ableiten, wie z. B. Oleyl(meth)acrylat; Cycloalkyl(meth)acrylate, wie 3-Vinylcyclohexyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, Bornyl(meth)acrylat; sowie die entsprechenden Fumarate und Maleate.

Die Esterverbindungen mit langkettigem Alkoholrest, insbesondere die Verbindungen gemäß Komponente (b), lassen sich beispielsweise durch Umsetzen von (Meth)acrylaten, Fumaraten, Maleaten und/oder den entsprechenden Säuren mit langkettigen Fettalkoholen erhalten, wobei im allgemeinen eine Mischung von Estern, wie beispielsweise (Meth)acrylaten mit verschiedenen langkettigen Alkoholresten entsteht. Zu diesen Fettalkoholen gehören unter anderem Oxo Alcohol® 7911 und Oxo Alcohol® 7900, Oxo Alcohol® 1100 von Monsanto; Alphanol® 79 von ICI; Nafol® 1620, Alfol® 610 und Alfol® 810 von Condea; Epal® 610 und Epal® 810 von Ethyl Corporation; Linevol® 79, Linevol® 911 und Dobanol® 25L von Shell AG; Lial 125 von Augusta® Mailand; Dehydad® und Lorol® von Henkel KGaA sowie Linopol® 7-11 und Acropol® 91 Ugine Kuhlmann.

Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung weist die Mischung zur Herstellung der hydrophoben Segmente mindestens 60 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 70 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomerenzusammensetzungen zur Herstellung der hydrophoben Segmente, Monomere gemäß Formel (II) auf.

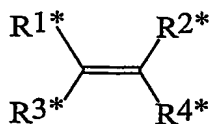
Von den ethylenisch ungesättigten Esterverbindungen sind die (Meth)acrylate gegenüber den Maleaten und Fumaraten besonders bevorzugt, d.h. R^2 , R^3 , R^5 und R^6 der Formeln (I) und (II) stellen in besonders bevorzugten

Ausführungsformen Wasserstoff dar. Im allgemeinen sind die Methacrylaten den Acrylaten bevorzugt.

Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung werden vorzugsweise Mischungen von langkettigen Alkyl(meth)acrylaten gemäß Komponente b) eingesetzt, wobei die Mischungen mindestens ein (Meth)acrylat mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen im Alkoholrest sowie mindestens ein (Meth)acrylat mit 16 bis 30 Kohlenstoffatomen im Alkoholrest aufweisen. Vorzugsweise liegt der Anteil der (Meth)acrylate mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen im Alkoholrest im Bereich von 20 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomerenzusammensetzung zur Herstellung der hydrophoben Segmente. Der Anteil der (Meth)acrylate mit 16 bis 30 Kohlenstoffatomen im Alkoholrest liegt vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomerenzusammensetzung zur Herstellung der hydrophoben Segmente.

Die Komponente c) der zur Herstellung der hydrophoben Segmente zu verwendenden Zusammensetzung umfasst insbesondere ethylenisch ungesättigte Monomere, die sich mit den ethylenisch ungesättigten Esterverbindungen der Formeln (I) und/oder (II) copolymerisieren lassen.

Jedoch sind Comonomere zur Polymerisation gemäß der vorliegenden Erfindung besonders geeignet, die der Formel entsprechen:



worin R^{1*} und R^{2*} unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Halogene, CN, lineare oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 20,

vorzugsweise 1 bis 6 und besonders bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, welche mit 1 bis $(2n+1)$ Halogenatomen substituiert sein können, wobei n die Zahl der Kohlenstoffatome der Alkylgruppe ist (beispielsweise CF_3), α , β -ungesättigte lineare oder verzweigte Alkenyl- oder Alkynylgruppen mit 2 bis 10, vorzugsweise von 2 bis 6 und besonders bevorzugt von 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, welche mit 1 bis $(2n-1)$ Halogenatomen, vorzugsweise Chlor, substituiert sein können, wobei n die Zahl der Kohlenstoffatome der Alkylgruppe, beispielsweise $\text{CH}_2=\text{CCl}-$, ist, Cycloalkylgruppen mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, welche mit 1 bis $(2n-1)$ Halogenatomen, vorzugsweise Chlor, substituiert sein können, wobei n die Zahl der Kohlenstoffatome der Cycloalkylgruppe ist; $\text{C}(=\text{Y}^*)\text{R}^{5*}$, $\text{C}(=\text{Y}^*)\text{NR}^{6*}\text{R}^{7*}$, $\text{Y}^*\text{C}(=\text{Y}^*)\text{R}^{5*}$, SOR^{5*} , SO_2R^{5*} , $\text{OSO}_2\text{R}^{5*}$, $\text{NR}^{8*}\text{SO}_2\text{R}^{5*}$, PR^{5*}_2 , $\text{P}(=\text{Y}^*)\text{R}^{5*}_2$, $\text{Y}^*\text{PR}^{5*}_2$, $\text{Y}^*\text{P}(=\text{Y}^*)\text{R}^{5*}_2$, NR^{8*}_2 welche mit einer zusätzlichen R^{8*} -, Aryl- oder Heterocyclyl-Gruppe quaternärisiert sein kann, wobei Y^* NR^{8*} , S oder O, vorzugsweise O sein kann; R^{5*} eine Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, eine Alkylthio mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, OR^{15} (R^{15} ist Wasserstoff oder ein Alkalimetall), Alkoxy von 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, Aryloxy oder Heterocyclyloxy ist; R^{6*} und R^{7*} unabhängig Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen sind, oder R^{6*} und R^{7*} können zusammen eine Alkylengruppe mit 2 bis 7 vorzugsweise 2 bis 5 Kohlenstoffatomen bilden, wobei sie einen 3 bis 8-gliedrigen, vorzugsweise 3 bis 6-gliedrigen Ring bilden, und R^{8*} Wasserstoff, lineare oder verzweigte Alkyl- oder Arylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen sind; R^{3*} und R^{4*} unabhängig ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Halogen (vorzugsweise Fluor oder Chlor), Alkylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und COOR^{9*} , worin R^{9*} Wasserstoff, ein Alkalimetall oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen ist, sind, oder R^{1*} und R^{3*} können zusammen eine Gruppe der Formel $(\text{CH}_2)_{n'}$ bilden, welche mit 1 bis $2n'$ Halogenatomen oder C_1 bis C_4 Alkylgruppen substituiert sein kann, oder der Formel $\text{C}(=\text{O})-\text{Y}^*-\text{C}(=\text{O})$ bilden, wobei n' von 2 bis 6, vorzugsweise 3 oder 4 ist

und Y^* wie zuvor definiert ist; und wobei zumindest 2 der Reste R^{1*} , R^{2*} , R^{3*} und R^{4*} Wasserstoff oder Halogen sind.

Hierzu gehören unter anderem:

Aryl(meth)acrylate, wie Benzylmethacrylat oder Phenylmethacrylat, wobei die Arylreste jeweils unsubstituiert oder bis zu vierfach substituiert sein können;

Methacrylate von halogenierten Alkoholen, wie
 2,3-Dibromopropylmethacrylat,
 4-Bromophenylmethacrylat,
 1,3-Dichloro-2-propylmethacrylat,
 2-Bromoethylmethacrylat,
 2-Iodoethylmethacrylat,
 Chloromethylmethacrylat;

Vinylhalogenide, wie beispielsweise Vinylchlorid, Vinylfluorid, Vinylidenchlorid und Vinylidenfluorid;

Vinylester, wie Vinylacetat;

Styrol, substituierte Styrole mit einem Alkylsubstituenten in der Seitenkette, wie z. B. α -Methylstyrol und α -Ethylstyrol, substituierte Styrole mit einem Alkylsubstituenten am Ring, wie Vinyltoluol und p-Methylstyrol, halogenierte Styrole, wie beispielsweise Monochlorstyrole, Dichlorstyrole, Tribromstyrole und Tetrabromstyrole;

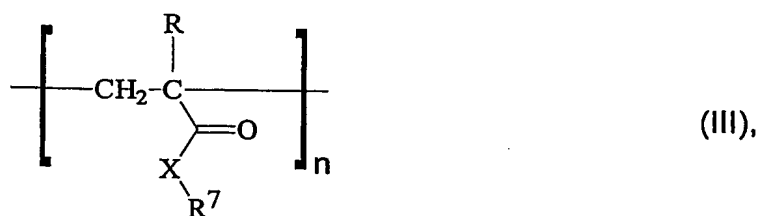
Heterocyclische Vinylverbindungen, wie 2-Vinylpyridin, 3-Vinylpyridin, 2-Methyl-5-vinylpyridin, 3-Ethyl-4-vinylpyridin, 2,3-Dimethyl-5-vinylpyridin, Vinylpyrimidin, Vinylpiperidin, 9-Vinylcarbazol, 3-Vinylcarbazol, 4-Vinylcarbazol, 1-Vinylimidazol, 2-Methyl-1-vinylimidazol, N-Vinylpyrrolidon, 2-Vinylpyrrolidon,

N-Vinylpyrrolidin, 3-Vinylpyrrolidin, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylbutyrolactam, Vinyloxolan, Vinylfuran, Vinylthiophen, Vinylthiolan, Vinylthiazole und hydrierte Vinylthiazole, Vinyloxazole und hydrierte Vinyloxazole; Vinyl- und Isoprenylether; Maleinsäure und Maleinsäurederivate, wie beispielsweise Mono- und Diester der Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Methylmaleinsäureanhydrid, Maleinimid, Methylmaleinimid; Fumarsäure und Fumarsäurederivate, wie beispielsweise Mono- und Diester der Fumarsäure; Diene wie beispielsweise Divinylbenzol.

Ganz besonders bevorzugte Mischungen zur Herstellung der hydrophoben Segmente weisen Methylmethacrylat, Butylmethacrylat, Laurylmethacrylat, Stearylmethacrylat und/oder Styrol auf.

Diese Komponenten können einzeln oder als Mischungen eingesetzt werden.

Des weiteren umfassen die erfindungsgemäß als reibungsvermindernde Additive in der Schmierstoffzusammensetzung enthaltenen Blockcopolymere polare Segmente D, die durch die Formel (III) darstellbar sind,



worin R unabhängig Wasserstoff oder Methyl, R^7 unabhängig eine 2 bis 1000 Kohlenstoffatome umfassende Gruppe mit mindestens einem Heteroatom, X unabhängig ein Schwefel- oder Sauerstoffatom oder eine Gruppe der Formel NR^{11} , worin R^{11} unabhängig Wasserstoff oder eine Gruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und n eine ganze Zahl größer oder gleich 3 darstellt.

Die verschiedenen Gruppen X, R und R⁷ können bezogen auf die unterschiedlichen Wiederholungseinheiten innerhalb eines polaren Segments D gleich oder verschieden sein.

Der Rest R⁷ stellt eine 2 bis 1000, insbesondere 2 bis 100, vorzugsweise 2 bis 20 Kohlenstoffatome umfassende Gruppe dar. Der Ausdruck "2 bis 1000 Kohlenstoff aufweisende Gruppe" kennzeichnet Reste organischer Verbindungen mit 2 bis 1000 Kohlenstoffatomen. Er umfasst aromatische und heteroaromatische Gruppen sowie Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkoxy-, Cycloalkoxy-, Alkenyl-, Alkanoyl-, Alkoxycarbonylgruppen sowie heteroalipatische Gruppen. Dabei können die genannten Gruppen verzweigt oder nicht verzweigt sein. Des weiteren können diese Gruppen übliche Substituenten aufweisen. Substituenten sind beispielsweise lineare und verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatome, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, 2-Methylbutyl oder Hexyl; Cycloalkylgruppen, wie beispielsweise Cyclopentyl und Cyclohexyl; aromatische Gruppen, wie Phenyl oder Naphthyl; Aminogruppen, Ethergruppen, Estergruppen sowie Halogenide.

Erfindungsgemäß bezeichnen aromatische Gruppen Reste ein oder mehrkerniger aromatischer Verbindungen mit vorzugsweise 6 bis 20, insbesondere 6 bis 12 C-Atomen. Heteroaromatische Gruppen kennzeichnen Arylreste, worin mindestens eine CH-Gruppe durch N ersetzt ist und/oder mindestens zwei benachbarte CH-Gruppen durch S, NH oder O ersetzt sind, wobei heteroaromatische Gruppen 3 bis 19 Kohlenstoffatome aufweisen.

Erfindungsgemäß bevorzugte aromatische oder heteroaromatische Gruppen leiten sich von Benzol, Naphthalin, Biphenyl, Diphenylether, Diphenylmethan, Diphenyldimethylmethan, Bisphenon, Diphenylsulfon, Thiophen, Furan, Pyrrol, Thiazol, Oxazol, Imidazol, Isothiazol, Isoxazol, Pyrazol, 1,3,4-Oxadiazol, 2,5-Diphenyl-1,3,4-oxadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 1,3,4-Triazol, 2,5-Diphenyl-1,3,4-

triazol, 1,2,5-Triphenyl-1,3,4-triazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,4-Triazol, 1,2,3-Triazol, 1,2,3,4-Tetrazol, Benzo[b]thiophen, Benzo[b]furan, Indol, Benzo[c]thiophen, Benzo[c]furan, Isoindol, Benzoxazol, Benzothiazol, Benzimidazol, Benzisoxazol, Benzisothiazol, Benzopyrazol, Benzothiadiazol, Benzotriazol, Dibenzofuran, Dibenzothiophen, Carbazol, Pyridin, Bipyridin, Pyrazin, Pyrazol, Pyrimidin, Pyridazin, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,4,5-Triazin, Tetrazin, Chinolin, Isochinolin, Chinoxalin, Chinazolin, Cinnolin, 1,8-Naphthyridin, 1,5-Naphthyridin, 1,6-Naphthyridin, 1,7-Naphthyridin, Phthalazin, Pyridopyrimidin, Purin, Pteridin oder Chinolizin, 4H-Chinolizin, Diphenylether, Anthracen, Benzopyrrol, Benzooxathiadiazol, Benzooxadiazol, Benzopyridin, Benzopyrazin, Benzopyrazidin, Benzopyrimidin, Benzotriazin, Indolizin, Pyridopyridin, Imidazopyrimidin, Pyrazinopyrimidin, Carbazol, Aciridin, Phenazin, Benzochinolin, Phenoxazin, Phenothiazin, Acridizin, Benzopteridin, Phenanthrolin und Phenanthren ab, die gegebenenfalls auch substituiert sein können.

Zu den bevorzugten Alkylgruppen gehören die Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, 1-Butyl-, 2-Butyl-, 2-Methylpropyl-, tert.-Butylrest, Pentyl-, 2-Methylbutyl-, 1,1-Dimethylpropyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, Nonyl-, 1-Decyl-, 2-Decyl-, Undecyl-, Dodecyl-, Pentadecyl- und die Eicosyl-Gruppe.

Zu den bevorzugten Cycloalkylgruppen gehören die Cyclopropyl-, Cyclobutyl-, Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptyl- und die Cyclooctyl-Gruppe, die gegebenenfalls mit verzweigten oder nicht verzweigten Alkylgruppen substituiert sind.

Zu den bevorzugten Alkenylgruppen gehören die Vinyl-, Allyl-, 2-Methyl-2-propen-, 2-Butenyl-, 2-Pentenyl-, 2-Decenyl- und die 2-Eicosenyl-Gruppe.

Zu den bevorzugten Alkynylgruppen gehören die Ethinyl-, Propargyl-, 2-Methyl-2-propin, 2-Butinyl-, 2-Pentinyl- und die 2-Decinyl-Gruppe.

Zu den bevorzugten Alkanoylgruppen gehören die Formyl-, Acetyl-, Propionyl-, 2-Methylpropionyl-, Butyryl-, Valeroyl-, Pivaloyl-, Hexanoyl-, Decanoyl- und die Dodecanoyl-Gruppe.

Zu den bevorzugten Alkoxy-carbonylgruppen gehören die Methoxycarbonyl-, Ethoxycarbonyl-, Propoxycarbonyl-, Butoxycarbonyl-, tert.-Butoxycarbonyl-Gruppe, Hexyloxycarbonyl-, 2-Methylhexyloxycarbonyl-, Decyloxycarbonyl- oder Dodecyloxycarbonyl-Gruppe.

Zu den bevorzugten Alkoxygruppen gehören Alkoxygruppen, deren Kohlenwasserstoffrest eine der vorstehend genannten bevorzugten Alkylgruppen ist.

Zu den bevorzugten Cycloalkoxygruppen gehören Cycloalkoxygruppen, deren Kohlenwasserstoffrest eine der vorstehend genannten bevorzugten Cycloalkylgruppen ist.

Zu den bevorzugten Heteroatomen, die im Rest R^{10} enthalten sind gehören unter anderem Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Bor, Silicium und Phosphor.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist der Rest R^7 in Formel (III) mindestens eine Gruppe der Formel $-OH$ oder $-NR^8R^8$ auf, worin R^8 unabhängig Wasserstoff oder eine Gruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen umfasst.

Vorzugsweise ist die Gruppe X in Formel (III) durch die Formel NH darstellbar.

Das Zahlenverhältnis von Heteroatomen zu Kohlenstoffatomen im Rest R^7 der Formel (III) kann in weiten Bereichen liegen. Vorzugsweise liegt dieses Verhältnis im Bereich von 1:1 bis 1:10, insbesondere 1:1 bis 1:5 und besonders bevorzugt 1:2 bis 1:4.

Der Rest R^7 der Formel (III) umfasst 2 bis 1000 Kohlenstoffatome. Gemäß einem besonderen Aspekt weist der Rest R^7 höchstens 10 Kohlenstoffatome auf.

Die polaren Segmente D lassen sich insbesondere durch Polymerisation von entsprechenden (Meth)acrylaten herstellen.

Hierzu gehören unter anderem Hydroxyalkyl(meth)acrylate, wie

3-Hydroxypropylmethacrylat,

3,4-Dihydroxybutylmethacrylat,

2-Hydroxyethylmethacrylat,

2-Hydroxypropylmethacrylat,

2,5-Dimethyl-1,6-hexandiol(meth)acrylat,

1,10-Decandiol(meth)acrylat;

carbonylhaltige Methacrylate, wie

2-Carboxyethylmethacrylat,

Carboxymethylmethacrylat,

Oxazolidinylethylmethacrylat,

N-(Methacryloyloxy)formamid,

Acetonylmethacrylat,

N-Methacryloylmorpholin,

N-Methacryloyl-2-pyrrolidinon,

N-(2-Methacryloyloxyethyl)-2-pyrrolidinon,

N-(3-Methacryloyloxypropyl)-2-pyrrolidinon,

N-(2-Methacryloyloxy-pentadecyl)-2-pyrrolidinon,
 N-(3-Methacryloyloxyheptadecyl)-2-pyrrolidinon;

Glycoldimethacrylate, wie 1,4-Butandiolmethacrylat, 2-Butoxyethylmethacrylat,
 2-Ethoxyethoxymethylmethacrylat,
 2-Ethoxyethylmethacrylat;

Methacrylate von Etheralkoholen, wie
 Tetrahydrofurfurylmethacrylat,
 Vinyloxyethoxyethylmethacrylat,
 Methoxyethoxyethylmethacrylat,
 1-Butoxypropylmethacrylat,
 1-Methyl-(2-vinyloxy)ethylmethacrylat,
 Cyclohexyloxymethylmethacrylat,
 Methoxymethoxyethylmethacrylat,
 Benzyloxymethylmethacrylat,
 Furfurylmethacrylat,
 2-Butoxyethylmethacrylat,
 2-Ethoxyethoxymethylmethacrylat,
 2-Ethoxyethylmethacrylat,
 Allyloxymethylmethacrylat,
 1-Ethoxybutylmethacrylat,
 Methoxymethylmethacrylat,
 1-Ethoxyethylmethacrylat,

Ethoxymethylmethacrylat und ethoxylierte (Meth)acrylate, die bevorzugt 1 bis
 20, insbesondere 2 bis 8 Ethoxygruppen aufweisen;

Aminoalkyl(meth)acrylate und Aminoalkyl(meth)acrylatamide, wie
 N-(3-Dimethylaminopropyl)methacrylamid,
 Dimethylaminopropylmethacrylat,
 2-Dimethylaminoethylmethacrylat

3-Diethylaminopentylmethacrylat,

3-Dibutylaminohexadecyl(meth)acrylat;

Nitrile der (Meth)acrylsäure und andere stickstoffhaltige Methacrylate, wie

N-(Methacryloyloxyethyl)diisobutylketimin,

N-(Methacryloyloxyethyl)dihexadecylketimin,

Methacryloylamidoacetonitril,

2-Methacryloyloxyethylmethylcyanamid,

Cyanomethylmethacrylat;

heterocyclische (Meth)acrylate, wie 2-(1-Imidazolyl)ethyl(meth)acrylat,

2-(4-Morpholinyl)ethyl(meth)acrylat und 1-(2-Methacryloyloxyethyl)-2-pyrrolidon;

Oxiranylmethacrylate, wie

2,3-Epoxybutylmethacrylat,

3,4-Epoxybutylmethacrylat,

10,11-Epoxyundecylmethacrylat,

2,3-Epoxycyclohexylmethacrylat,

10,11-Epoxyhexadecylmethacrylat;;

Glycidylmethacrylat;

schwefelhaltige Methacrylate, wie

Ethylsulfinylethylmethacrylat,

4-Thiocyanatobutylmethacrylat,

Ethylsulfonylethylmethacrylat,

Thiocyanatomethylmethacrylat,

Methylsulfinylmethylmethacrylat,

Bis(methacryloyloxyethyl)sulfid;

Phosphor-, Bor- und/oder Silicium-haltige Methacrylate, wie

2-(Dimethylphosphato)propylmethacrylat,

2-(Ethylenphosphito)propylmethacrylat,

Dimethylphosphinomethylmethacrylat,

Dimethylphosphonoethylmethacrylat,
 Diethylmethacryloylphosphonat,
 Dipropylmethacryloylphosphat, 2-(Dibutylphosphono)ethylmethacrylat,
 2,3-Butylenmethacryloylethylborat,
 Methyl-diethoxymethacryloylethoxysilan,
 Diethylphosphatoethylmethacrylat.

Diese Monomere können einzeln oder als Mischung eingesetzt werden.

Die zur Herstellung der polaren Segmente D einsetzbaren ethoxylierten (Meth)acrylate können beispielsweise durch Umesterung von Alkyl(Meth)acrylaten mit ethoxylierten Alkoholen, die besonders bevorzugt 1 bis 20, insbesondere 2 bis 8 Ethoxygruppen aufweisen erhalten werden. Der hydrophobe Rest der ethoxylierten Alkohole kann vorzugsweise 1 bis 40, insbesondere 4 bis 22 Kohlenstoffatome umfassen, wobei sowohl lineare als auch verzweigte Alkoholreste eingesetzt werden können. Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weisen die ethoxylierten (Meth)acrylate eine OH-Endgruppe auf.

Beispiele für käufliche Ethoxylate, welche zur Herstellung von ethoxylierten (Meth)acrylaten herangezogen werden können, sind Ether der Lutensol® A-Marken, insbesondere Lutensol® A 3 N, Lutensol® A 4 N, Lutensol® A 7 N und Lutensol® A 8 N, Ether der Lutensol® TO-Marken, insbesondere Lutensol® TO 2, Lutensol® TO 3, Lutensol® TO 5, Lutensol® TO 6, Lutensol® TO 65, Lutensol® TO 69, Lutensol® TO 7, Lutensol® TO 79, Lutensol® 8 und Lutensol® 89, Ether der Lutensol® AO-Marken, insbesondere Lutensol® AO 3, Lutensol® AO 4, Lutensol® AO 5, Lutensol® AO 6, Lutensol® AO 7, Lutensol® AO 79, Lutensol® AO 8 und Lutensol® AO 89, Ether der Lutensol® ON-Marken, insbesondere Lutensol® ON 30, Lutensol® ON 50, Lutensol® ON 60, Lutensol® ON 65, Lutensol® ON 66, Lutensol® ON 70, Lutensol® ON 79 und Lutensol® ON 80,

Ether der Lutensol® XL-Marken, insbesondere Lutensol® XL 300, Lutensol® XL 400, Lutensol® XL 500, Lutensol® XL 600, Lutensol® XL 700, Lutensol® XL 800, Lutensol® XL 900 und Lutensol® XL 1000, Ether der Lutensol® AP-Marken, insbesondere Lutensol® AP 6, Lutensol® AP 7, Lutensol® AP 8, Lutensol® AP 9, Lutensol® AP 10, Lutensol® AP 14 und Lutensol® AP 20, Ether der IMBENTIN®-Marken, insbesondere der IMBENTIN®-AG-Marken, der IMBENTIN®-U-Marken, der IMBENTIN®-C-Marken, der IMBENTIN®-T-Marken, der IMBENTIN®-OA-Marken, der IMBENTIN®-POA-Marken, der IMBENTIN®-N-Marken sowie der IMBENTIN®-O-Marken sowie Ether der Marlipal®-Marken, insbesondere Marlipal® 1/7, Marlipal® 1012/6, Marlipal® 1618/1, Marlipal® 24/20, Marlipal® 24/30, Marlipal® 24/40, Marlipal® O13/20, Marlipal® O13/30, Marlipal® O13/40, Marlipal® O25/30, Marlipal® O25/70, Marlipal® O45/30, Marlipal® O45/40, Marlipal® O45/50, Marlipal® O45/70 und Marlipal® O45/80.

Hiervon sind Aminoalkyl(meth)acrylate und Aminoalkyl(meth)acrylamide, beispielsweise N-(3-Dimethylaminopropyl)methacrylamid (DMAPMAM), und Hydroxyalkyl(meth)acrylate, beispielsweise 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) besonders bevorzugt.

Neben Diblockcopolymeren sind auch Multiblockcopolymere, die mindestens drei, bevorzugt mindestens vier Blöcke aufweisen, Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Diese Blockcopolymere können alternierende Blöcke aufweisen. Darüber hinaus können die Blockcopolymere auch als Kammpolymere oder als Sternpolymere vorliegen.

Dementsprechend können bevorzugte Blockcopolymere aufweisend hydrophobe Segmente P und polare Segmente D durch die Formel

$$P_m-D_n \quad (V),$$

worin m und n unabhängig ganze Zahlen im Bereich von 1 bis 40, insbesondere 1 bis 5 und vorzugsweise 1 oder 2, bedeuten, dargestellt werden, ohne dass

hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll. Für $m = 1$ und $n = 5$ kann sich beispielsweise ein Kamm- oder ein Sternpolymer ergeben. Für $m = 2$ und $n = 2$ kann sich beispielsweise ein Sternpolymer oder ein Blockcopolymer mit alternierenden Blöcken P-D-P-D ergeben.

Die Länge der hydrophoben und polaren Segmente kann in weiten Bereichen variieren. Vorzugsweise weisen die hydrophoben Segmente P einen über das Gewicht gemittelten Polymerisationsgrad von mindestens 10, insbesondere mindestens 50 auf. Vorzugsweise liegt der über das Gewicht gemittelte Polymerisationsgrad der hydrophoben Segmente im Bereich von 20 bis 5000, insbesondere von 60 bis 2000.

Die Länge der polaren Segmente D beträgt mindestens 3, vorzugsweise mindestens 5 und besonders bevorzugt mindestens 10 Monomereinheiten, wobei diese Zahl durch den Index x in Formel (III) wiedergegeben ist.

Vorzugsweise weisen die polaren Segment D einen über das Gewicht gemittelten Polymerisationsgrad im Bereich von 10 bis 1000 auf.

Gemäß einem besonderen Aspekt liegt Gewichtsverhältnis von den polaren Segmenten D zu den hydrophoben Segmenten P im Bereich von 1:1 bis 1:100, vorzugsweise 1:2 bis 1:30 liegt.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung zeigen die Längen der hydrophoben Segmente zu den polaren Segmenten des Copolymeren ein Verhältnis im Bereich von 10 zu 1 bis 1 zu 10, vorzugsweise 5 zu 1 bis 1 zu 2 und besonders bevorzugt 3 zu 1 bis 1 zu 1, obwohl auch andere Längenverhältnisse der Blöcke zueinander von der vorliegenden Erfindung umfasst werden sollen.

Dem Fachmann ist die Polydispersität der Blockcopolymere sowie der jeweiligen Segmente bewusst. Die angegebenen Werte beziehen sich auf das Gewichtsmittel des jeweiligen Molekulargewichts.

Die reibungsvermindernd wirkenden Blockcopolymere können beispielsweise dadurch erhalten werden, dass man die Zusammensetzung der zu polymerisierenden Monomermischung während der Polymerisation ändert. Dies kann kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen, wobei jeweils hydrophobe oder polare Segmente hergestellt werden.

Hierzu können verschiedene Monomere oder Mischungen von Monomeren chargenweise der Reaktionsmischung zugeben werden. Hierbei sollte der lebende Charakter von ATRP-Verfahren berücksichtigt werden, so dass die Reaktion zwischen der Zugabe der verschiedenen Monomere bzw. Mischungen von Monomeren über einen längeren Zeitraum unterbrochen werden kann. Ein ähnliches Ergebnis kann auch dadurch erzielt werden, dass man bei einer kontinuierlichen Zugabe von Monomeren deren Zusammensetzungen zu bestimmten Zeitpunkten sprunghaft ändert.

Die zuvor genannten Monomere können mittels Initiatoren, die eine übertragbare Atomgruppe aufweisen, polymerisiert werden. Im allgemeinen lassen sich diese Initiatoren durch die Formel $Y-(X)_m$ beschreiben, worin Y das Kernmolekül darstellt, von dem angenommen wird, daß es Radikale bildet, X ein übertragbares Atom oder eine übertragbare Atomgruppe repräsentiert und m eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 10 darstellt, abhängig von der Funktionalität der Gruppe Y. Falls $m > 1$ ist, können die verschiedenen übertragbaren Atomgruppen X eine unterschiedliche Bedeutung haben. Ist die Funktionalität des Initiators > 2 , so werden sternförmige Polymere erhalten. Bevorzugte übertragbare Atome bzw. Atomgruppen sind Halogene, wie beispielsweise Cl, Br und/oder J.

Wie zuvor erwähnt, wird von der Gruppe Y angenommen, daß sie Radikale bildet, die als Startmolekül dienen, wobei sich dieses Radikal an die ethylenisch ungesättigten Monomere anlagert. Daher weist die Gruppe Y vorzugsweise Substituenten auf, die Radikale stabilisieren können. Zu diesen Substituenten gehören unter anderem -CN, -COR und -CO₂R, wobei R jeweils ein Alkyl- oder Arylrest darstellt, Aryl- und/oder Heteroaryl-Gruppen.

Alkylreste sind gesättigte oder ungesättigte, verzweigte oder lineare Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, 2-Methylbutyl, Pentenyl, Cyclohexyl, Heptyl, 2-Methylheptenyl, 3-Methylheptyl, Octyl, Nonyl, 3-Ethyl-nonyl, Decyl, Undecyl, 4-Propenylundecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl, Eicosyl, Cetylcicosyl, Docosyl und/oder Eicosyltetratricontyl.

Arylreste sind cyclische, aromatische Reste, die 6 bis 14 Kohlenstoffatome im aromatischen Ring aufweisen. Diese Reste können substituiert sein.

Substituenten sind beispielsweise lineare und verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatome, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, 2-Methylbutyl oder Hexyl; Cycloalkylgruppen, wie beispielsweise Cyclopentyl und Cyclohexyl; aromatische Gruppen, wie Phenyl oder Naphthyl; Aminogruppen, Ethergruppen, Estergruppen sowie Halogenide.

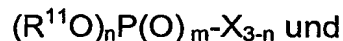
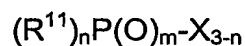
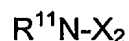
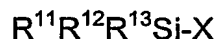
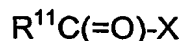
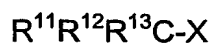
Zu den aromatischen Resten gehören beispielsweise Phenyl, Xylyl, Toluyl, Naphthyl oder Biphenyl.

Der Ausdruck "Heteroaryl" kennzeichnet ein heteroaromatisches Ringsystem, worin mindestens eine CH-Gruppe durch N oder zwei benachbarte CH-Gruppen durch S, O oder NH ersetzt sind, wie ein Rest von Thiophen, Furan,

Pyrrol, Thiazol, Oxazol, Pyridin, Pyrimidin und Benzo[a]furan, die ebenfalls die zuvor genannten Substituenten aufweisen können.

Ein erfindungsgemäß verwendbarer Initiator kann jede Verbindung sein, die ein oder mehrere Atome oder Atomgruppen aufweist, welche unter den Polymerisationsbedingungen radikalisch übertragbar ist.

Geeignete Initiatoren umfassen jene der Formeln:



worin X ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Cl, Br, I, OR^{10} , [wobei R^{10} eine Alkylgruppe von 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, wobei jedes

Wasserstoffatom unabhängig durch ein Halogenid, vorzugsweise Fluorid oder Chlorid ersetzt sein kann, Alkenyl von 2 bis 20 Kohlenstoffatomen,

vorzugsweise Vinyl, Alkynyl von 2 bis 10 Kohlenstoffatomen vorzugsweise

Acetylenyl, Phenyl, welches mit 1 bis 5 Halogenatomen oder Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert sein kann, oder Aralkyl (arylsubstituiertes

Alkyl in welchem die Arylgruppe Phenyl oder substituiertes Phenyl und die

Alkylgruppe ein Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen darstellt, wie beispielsweise

Benzyl) bedeutet;] SR^{14} , SeR^{14} , $OC(=O)R^{14}$, $OP(=O)R^{14}$, $OP(=O)(OR^{14})_2$,

$OP(=O)OR^{14}$, $O-N(R^{14})_2$, $S-C(=S)N(R^{14})_2$, CN, NC, SCN, CNS, OCN, CNO und

N_3 darstellt, wobei R^{14} eine Arylgruppe oder eine lineare oder verzweigte

Alkylgruppe mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeutet,

wobei zwei R^{14} -Gruppen, falls vorhanden, zusammen einen 5, 6 oder 7-gliedrigen heterocyclischen Ring bilden können; und R^{11} , R^{12} und R^{13} unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Halogene, Alkylgruppen mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 10 und besonders bevorzugt 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Cycloalkylgruppen mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, R^{8*}_3Si , $C(=Y^*)R^{5*}$, $C(=Y^*)NR^{6*}R^{7*}$, wobei Y^* , R^{5*} , R^{6*} und R^{7*} wie zuvor definiert sind, $COCl$, OH , (vorzugsweise ist einer der Reste R^{11} , R^{12} und R^{13} OH), CN , Alkenyl- oder Alkynylgruppen mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und besonders bevorzugt Allyl oder Vinyl, Oxiranyl, Glycidyl, Alkylen- oder Alkenylengruppen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, welche mit Oxiranyl oder Glycidyl, Aryl, Heterocyclyl, Aralkyl, Aralkenyl (arylsubstituiertes Alkenyl, wobei Aryl wie zuvor definiert ist und Alkenyl Vinyl ist, welches mit ein oder zwei C_1 bis C_6 Alkylgruppen und/oder Halogenatomen, vorzugsweise mit Chlor substituiert ist) substituiert sind, Alkylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, in welchen ein bis alle der Wasserstoffatome, vorzugsweise eines, durch Halogen substituiert sind, (vorzugsweise Fluor oder Chlor, wenn ein oder mehr Wasserstoffatome ersetzt sind, und vorzugsweise Fluor, Chlor oder Brom, falls ein Wasserstoffatom ersetzt ist) Alkylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, die mit 1 bis 3 Substituenten (vorzugsweise 1) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C_1 - C_4 Alkoxy, Aryl, Heterocyclyl, $C(=Y^*)R^{5*}$ (wobei R^{5*} wie zuvor definiert ist), $C(=Y^*)NR^{6*}R^{7*}$ (wobei R^{6*} und R^{7*} wie zuvor definiert sind), Oxiranyl und Glycidyl substituiert sind; (vorzugsweise sind nicht mehr als 2 der Reste R^{11} , R^{12} und R^{13} Wasserstoff, besonders bevorzugt ist maximal einer der Reste R^{11} , R^{12} und R^{13} Wasserstoff);
 $m=0$ oder 1; und $m=0$, 1 oder 2 darstellt.

Zu den besonders bevorzugten Initiatoren gehören Benzylhalogenide, wie p-Chlormethylstyrol, α -Dichlorxylol, α,α -Dichlorxylol, α,α -Dibromxylol und

Hexakis(α -bromomethyl)benzol, Benzylchlorid, Benzylbromid, 1-Brom-1-phenylethan und 1-Chlor-1-phenylethan;

Carbonsäurederivate, die an der α -Position halogeniert sind, wie beispielsweise Propyl-2-brompropionat, Methyl-2-chlorpropionat, Ethyl-2-chlorpropionat, Methyl-2-brompropionat, Ethyl-2-bromisobutyrat;

Tosylhalogenide, wie p-Toluolsulfonylchlorid; Alkylhalogenide, wie Tetrachlormethan, Tribrom(meth)an, 1-Vinylethylchlorid, 1-Vinylethylbromid; und Halogenderivate von Phosphorsäureestern, wie Dimethylphosphorsäurechlorid.

Der Initiator wird im allgemeinen in einer Konzentration im Bereich von 10^{-4} mol/L bis 3 mol/L, vorzugsweise im Bereich von 10^{-3} mol/L bis 10^{-1} mol/L und besonders bevorzugt im Bereich von $5 \cdot 10^{-2}$ mol/L bis $5 \cdot 10^{-1}$ mol/L eingesetzt, ohne daß hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll. Aus dem Verhältnis Initiator zu Monomer ergibt sich das Molekulargewicht des Polymeren, falls das gesamte Monomer umgesetzt wird. Vorzugsweise liegt dieses Verhältnis im Bereich von 10^{-4} zu 1 bis 0,5 zu 1, besonders bevorzugt im Bereich von $5 \cdot 10^{-3}$ zu 1 bis $5 \cdot 10^{-2}$ zu 1.

Zur Durchführung der Polymerisation werden Katalysatoren eingesetzt, die mindestens ein Übergangsmetall umfassen. Hierbei kann jede Übergangsmetallverbindung eingesetzt werden, die mit dem Initiator, bzw. der Polymerkette, die eine übertragbare Atomgruppe aufweist, einen Redox-Zyklus bilden kann. Bei diesen Zyklen bilden die übertragbare Atomgruppe und der Katalysator reversibel eine Verbindung, wobei die Oxidationsstufe des Übergangsmetalls erhöht bzw. erniedrigt wird. Man geht davon aus, daß hierbei Radikale freigesetzt bzw. eingefangen werden, so daß die Radikalkonzentration sehr gering bleibt. Es ist allerdings auch möglich, daß durch die Addition der Übergangsmetallverbindung an die übertragbare Atomgruppe die Insertion von ethylenisch ungesättigten Monomeren in die Bindung Y-X bzw. $Y(M)_2-X$

ermöglicht bzw. erleichtert wird, wobei Y und X die zuvor genannten Bedeutung haben und M die Monomeren bezeichnet, während z den Polymerisationsgrad darstellt.

Bevorzugte Übergangsmetalle sind hierbei Cu, Fe, Cr, Co, Ni, Sm, Mn, Mo, Ag, Zn, Pd, Pt, Re, Rh, Ir, In, Yb, und/oder Ru, die in geeigneten Oxidationsstufen eingesetzt werden. Diese Metalle können einzeln sowie als Mischung eingesetzt werden. Es wird angenommen, daß diese Metalle die Redox-Zyklen der Polymerisation katalysieren, wobei beispielsweise das Redoxpaar $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ oder $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ wirksam ist. Dementsprechend werden die Metallverbindungen als Halogenide, wie beispielsweise Chlorid oder Bromid, als Alkoxid, Hydroxid, Oxid, Sulfat, Phosphat, oder Hexafluorophosphat, Trifluormethansulfat der Reaktionsmischung zugefügt. Zu den bevorzugten metallischen Verbindungen gehören Cu_2O , CuBr, CuCl, CuI, CuN_3 , CuSCN, CuCN, CuNO_2 , CuNO_3 , CuBF_4 , $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})$, $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{COO})$, FeBr_2 , RuBr_2 , CrCl_2 und NiBr_2 .

Es können aber auch Verbindungen in höheren Oxidationsstufen, wie beispielsweise CuBr_2 , CuCl_2 , CuO, CrCl_3 , Fe_2O_3 und FeBr_3 , eingesetzt werden. In diesen Fällen kann die Reaktion mit Hilfe klassischer Radikalbildner, wie beispielsweise AIBN initiiert werden. Hierbei werden die Übergangsmetallverbindungen zunächst reduziert, da sie mit den aus den klassischen Radikalbildnern erzeugten Radikalen umgesetzt werden. Es handelt sich hierbei um die Reverse-ATRP, wie diese von Wang und Matyjaszewski in Macromolecules (1995), Bd. 28, S. 7572-7573 beschrieben wurde.

Darüber hinaus können die Übergangsmetalle als Metall in der Oxidationsstufe null, insbesondere in Mischung mit den zuvor genannten Verbindungen zur Katalyse verwendet werden, wie dies beispielsweise in WO 98/40415 dargestellt ist. In diesen Fällen läßt sich die Reaktionsgeschwindigkeit der Umsetzung erhöhen. Man nimmt an, daß hierdurch die Konzentration an

katalytisch wirksamer Übergangsmetallverbindung erhöht wird, indem Übergangsmetalle in einer hohen Oxidationsstufe mit metallischem Übergangsmetall komproportionieren.

Das molare Verhältnis Übergangsmetall zu Initiator liegt im allgemeinen im Bereich von 0,0001:1 bis 10:1, vorzugsweise im Bereich von 0,001:1 bis 5:1 und besonders bevorzugt im Bereich von 0,01:1 bis 2:1, ohne daß hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Die Polymerisation findet in Gegenwart von Liganden statt, die mit dem oder den metallischen Katalysatoren eine Koordinationsverbindung bilden können. Diese Liganden dienen unter anderem zur Erhöhung der Löslichkeit der Übergangsmetallverbindung. Eine weitere wichtige Funktion der Liganden besteht darin, daß die Bildung von stabilen Organometallverbindungen vermieden wird. Dies ist besonders wichtig, da diese stabilen Verbindungen bei den gewählten Reaktionsbedingungen nicht polymerisieren würden. Des weiteren wird angenommen, daß die Liganden die Abstraktion der übertragbaren Atomgruppe erleichtern.

Diese Liganden sind an sich bekannt und beispielsweise in WO 97/18247, WO 98/40415 beschrieben. Diese Verbindungen weisen im allgemeinen ein oder mehrere Stickstoff-, Sauerstoff-, Phosphor- und/oder Schwefelatome auf, über die das Metallatom gebunden werden kann. Viele dieser Liganden lassen sich im allgemeinen durch die Formel $R^{16}-Z-(R^{18}-Z)_m-R^{17}$ darstellen, worin R^{16} und R^{17} unabhängig H, C_1 bis C_{20} Alkyl, Aryl, Heterocyclyl bedeuten, die ggf. substituiert sein können. Zu diesen Substituenten zählen u. a. Alkoxyreste und die Alkylaminoreste. R^{16} und R^{17} können ggf. einen gesättigten, ungesättigten oder heterocyclischen Ring bilden. Z bedeutet O, S, NH, NR^{19} oder PR^{19} , wobei R^{19} die gleiche Bedeutung wie R^{16} hat. R^{18} bedeutet unabhängig eine divalente Gruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, vorzugsweise 2 bis 4 C-Atomen, die linear,

verzweigt oder cyclisch sein kann, wie beispielsweise eine Methylen-, Ethylen-, Propylen- oder Butylengruppe. Die Bedeutung von Alkyl und Aryl wurde zuvor dargelegt. Heterocyclylreste sind cyclische Reste mit 4 bis 12

Kohlenstoffatome, bei denen ein oder mehrere der CH₂-Gruppen des Ringes durch Heteroatomgruppen, wie O, S, NH, und/oder NR, ersetzt sind, wobei der Rest R, die gleich Bedeutung hat, wie R¹⁶ hat.

Eine weitere Gruppe von geeigneten Liganden lässt sich durch die Formel



darstellen, worin R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig H, C₁ bis C₂₀ Alkyl-, Aryl-, Heterocyclyl- und/oder Heteroarylrest bedeuten, wobei die Reste R¹ und R² bzw. R³ und R⁴ zusammen einen gesättigten oder ungesättigten Ring bilden können.

Bevorzugte Liganden sind hierbei Chelatliganden, die N-Atome enthalten.

Zu den bevorzugten Liganden gehören unter anderem Triphenylphosphan, 2,2-Bipyridin, Alkyl-2,2-bipyridin, wie 4,4-Di-(5-nonyl)-2,2-bipyridin, 4,4-Di-(5-heptyl)-2,2 Bipyridin, Tris(2-aminoethyl)amin (TREN),

N,N,N',N',N''-Pentamethyldiethylentriamin, 1,1,4,7,10,10-

Hexamethyltriethylentetramin und/oder Tetramethylethylendiamin. Weitere bevorzugte Liganden sind beispielsweise in WO 97/47661 beschrieben. Die Liganden können einzeln oder als Mischung eingesetzt werden.

Diese Liganden können in situ mit den Metallverbindungen Koordinationsverbindungen bilden oder sie können zunächst als Koordinationsverbindungen hergestellt werden und anschließend in die Reaktionsmischung gegeben werden.

Das Verhältnis Ligand zu Übergangsmetall ist abhängig von der Zähigkeit des Liganden und der Koordinationszahl des Übergangsmetalls. Im allgemeinen liegt das molare Verhältnis im Bereich 100:1 bis 0,1:1, vorzugsweise 6:1 bis 0,1:1 und besonders bevorzugt 3:1 bis 0,5:1, ohne daß hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Je nach erwünschter Polymerlösung werden die Monomere, die Übergangsmetallkatalysatoren, die Liganden und die Initiatoren ausgewählt. Es wird angenommen, daß eine hohe Geschwindigkeitskonstante der Reaktion zwischen dem Übergangsmetall-Ligand-Komplex und der übertragbaren Atomgruppe wesentlich für eine enge Molekulargewichtsverteilung ist. Ist die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion zu gering, so wird die Konzentration an Radikalen zu hoch, so daß die typischen Abbruchreaktionen auftreten, die für eine breite Molekulargewichtsverteilung verantwortlich sind. Die Austauschrate ist beispielsweise abhängig von der übertragbaren Atomgruppe, dem Übergangsmetall, der Liganden und dem Anion der Übergangsmetallverbindung. Wertvolle Hinweise zur Auswahl dieser Komponenten findet der Fachmann beispielsweise in WO 98/40415.

Neben dem zuvor erläuterten ATRP-Verfahren können die erfindungsgemäßen Blockcopolymere beispielsweise auch über RAFT-Methoden ("Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer") erhalten werden. Dieses Verfahren ist beispielsweise in WO 98/01478 ausführlich dargestellt, worauf für Zwecke der Offenbarung ausdrücklich Bezug genommen wird.

Bei diesem Verfahren werden die Monomierzusammensetzungen in Gegenwart von Kettenübertragungsreagenzien durchgeführt, so dass eine "lebende" radikalische Polymerisation erfolgt. Hierbei werden insbesondere Dithiocarbonsäureester eingesetzt, wobei auch polymere Dithiocarbonsäureester bekannt sind.

Zu den bevorzugten Kettenübertragungsreagenzien gehören insbesondere Dithiocarbonsäureester der Formel



worin der Rest R^1 Wasserstoff, Halogen oder eine Gruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und der Rest Z eine Gruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen darstellt. Vorzugsweise weisen die Reste R^1 und/oder Z eine radikalstabilisierende Gruppe auf. Der Begriff radikalstabilisierende Gruppe wurde in Bezug auf das ATRP-Verfahren dargelegt.

Zu den bevorzugten Dithiocarbonsäureestern gehören unter anderem Cumyldithioformiat (2-Phenylprop-2-yl dithioformiat), Cumyldithiobenzoat (2-Phenylprop-2-yl dithiobenzoat), Benzoyldithiobenzoat und Benzoyldithioacetat.

Die RAFT-Polymerisation wird im allgemeinen mit klassischen Radikalbildnern gestartet. Hierzu gehören unter anderem die in der Fachwelt weithin bekannten Azoinitiatoren, wie AIBN und 1,1-Azobiscyclohexanarbonitril, sowie Peroxyverbindungen, wie Methylethylketonperoxid, Acetylacetonperoxid, Dilaurylperoxyd, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, Ketonperoxid, tert.-Butylperoctoat, Methylisobutylketonperoxid, Cyclohexanonperoxid, Dibenzoylperoxid, tert.-Butylperoxybenzoat, tert.-Butylperoxyisopropylcarbonat, 2,5-Bis(2-ethylhexanoyl-peroxy)-2,5-dimethylhexan, tert.-Butylperoxy-2-

ethylhexanoat, tert.-Butylperoxy-3,5,5-trimethylhexanoat, Dicumylperoxid, 1,1-Bis(tert.-butylperoxy)cyclohexan, 1,1-Bis(tert.-butylperoxy)3,3,5-trimethylcyclohexan, Cumylhydroperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Bis(4-tert.-butylcyclohexyl)peroxydicarbonat, Mischungen von zwei oder mehr der vorgenannten Verbindungen miteinander sowie Mischungen der vorgenannten Verbindungen mit nicht genannten Verbindungen, die ebenfalls Radikale bilden können.

Die Polymerisation kann bei Normaldruck, Unter- od. Überdruck durchgeführt werden. Auch die Polymerisationstemperatur ist unkritisch. Im allgemeinen liegt sie jedoch im Bereich von -20° - 200°C , vorzugsweise 0° - 130°C und besonders bevorzugt 60° - 120°C .

Die Polymerisation kann mit oder ohne Lösungsmittel durchgeführt werden. Der Begriff des Lösungsmittels ist hierbei weit zu verstehen.

Vorzugsweise wird die Polymerisation in einem unpolaren Lösungsmittel durchgeführt. Hierzu gehören Kohlenwasserstofflösungsmittel, wie beispielsweise aromatische Lösungsmittel, wie Toluol, Benzol und Xylol, gesättigte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Cyclohexan, Heptan, Octan, Nonan, Decan, Dodecan, die auch verzweigt vorliegen können. Diese Lösungsmittel können einzeln sowie als Mischung verwendet werden. Besonders bevorzugte Lösungsmittel sind Mineralöle und synthetische Öle sowie Mischungen hiervon. Von diesen sind Mineralöle ganz besonders bevorzugt.

Mineralöle sind an sich bekannt und kommerziell erhältlich. Sie werden im allgemeinen aus Erdöl oder Rohöl durch Destillation und/oder Raffination und gegebenenfalls weitere Reinigungs- und Veredelungsverfahren gewonnen, wobei unter den Begriff Mineralöl insbesondere die höhersiedenden Anteile des

Roh- oder Erdöls fallen. Im allgemeinen liegt der Siedepunkt von Mineralöl höher als 200 °C, vorzugsweise höher als 300 °C, bei 50 mbar. Die Herstellung durch Schwelen von Schieferöl, Verkoken von Steinkohle, Destillation unter Luftabschluß von Braunkohle sowie Hydrieren von Stein- oder Braunkohle ist ebenfalls möglich. Zu einem geringen Anteil werden Mineralöle auch aus Rohstoffen pflanzlichen (z. B. aus Jojoba, Raps) od. tierischen (z. B. Klauenöl) Ursprungs hergestellt. Dementsprechend weisen Mineralöle, je nach Herkunft unterschiedliche Anteile an aromatischen, cyclischen, verzweigten und linearen Kohlenwasserstoffen auf.

Im allgemeinen unterscheidet man paraffinbasierte, naphthenische und aromatische Anteile in Rohölen bzw. Mineralölen, wobei die Begriffe paraffinbasierter Anteil für längerkettig bzw. stark verzweigte iso-Alkane und naphthenischer Anteil für Cycloalkane stehen. Darüber hinaus weisen Mineralöle, je nach Herkunft und Veredelung unterschiedliche Anteile an n-Alkanen, iso-Alkanen mit einem geringen Verzweigungsgrad, sogenannte monomethylverzweigten Paraffine, und Verbindungen mit Heteroatomen, insbesondere O, N und/oder S auf, denen polare Eigenschaften zugesprochen werden. Der Anteil der n-Alkane beträgt in bevorzugten Mineralölen weniger als 3 Gew.-%, der Anteil der O, N und/oder S-haltigen Verbindungen weniger als 6 Gew.-%. Der Anteil der Aromaten und der monomethylverzweigten Paraffine liegt im allgemeinen jeweils im Bereich von 0 bis 30 Gew.-%. Gemäß einem interessanten Aspekt umfaßt Mineralöl hauptsächlich naphthenische und paraffinbasierte Alkane, die im allgemeinen mehr als 13, bevorzugt mehr als 18 und ganz besonders bevorzugt mehr als 20 Kohlenstoffatome aufweisen. Der Anteil dieser Verbindungen ist im allgemeinen ≥ 60 Gew.-%, vorzugsweise ≥ 80 Gew.-%, ohne daß hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Eine Analyse von besonders bevorzugten Mineralölen, die mittels herkömmlicher Verfahren, wie Harnstofftrennung und Flüssigkeitschromatographie an Kieselgel, erfolgte, zeigt beispielsweise folgende Bestandteile, wobei sich die Prozentangaben auf das Gesamtgewicht des jeweils eingesetzten Mineralöls beziehen:

n-Alkane mit ca. 18 bis 31 C-Atome:

0,7 - 1,0 %,

gering verzweigte Alkane mit 18 bis 31 C-Atome:

1,0 - 8,0 %,

Aromaten mit 14 bis 32 C-Atomen:

0,4 - 10,7 %,

Iso- und Cyclo-Alkane mit 20 bis 32 C-Atomen:

60,7- 82,4 %,

polare Verbindungen:

0,1 - 0,8 %,

Verlust:

6,9 - 19,4 %.

Wertvolle Hinweise hinsichtlich der Analyse von Mineralölen sowie eine Aufzählung von Mineralölen, die eine abweichende Zusammensetzung aufweisen, findet sich beispielsweise in Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition on CD-ROM, 1997, Stichwort "lubricants and related products".

Synthetische Öle sind unter anderem organische Ester, organische Ether, wie Siliconöle, und synthetische Kohlenwasserstoffe, insbesondere Polyolefine. Sie sind meist etwas teurer als die mineralischen Öle, haben aber Vorteile hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit. Zur Verdeutlichung soll noch auf die 5 API-Klassen der Grundöltypen (API: American Petroleum Institute) hingewiesen

werden, wobei diese Grundöle besonders bevorzugt als Lösungsmittel eingesetzt werden können.

Diese Lösungsmittel können unter anderem in einer Menge von 1 bis 99 Gew.-%, bevorzugt von 5 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt von 5 bis 60 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 10 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung, eingesetzt werden, ohne daß hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.


Die so hergestellten Blockcopolymere weisen im allgemeinen ein Molekulargewicht im Bereich von 1 000 bis 1 000 000 g/mol, vorzugsweise im Bereich von $10 \cdot 10^3$ bis $500 \cdot 10^3$ g/mol und besonders bevorzugt im Bereich von $20 \cdot 10^3$ bis $300 \cdot 10^3$ g/mol auf, ohne daß hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll. Diese Werte beziehen sich auf das Gewichtsmittel des Molekulargewichts der polydispersen Polymere in der Zusammensetzung.

Der besondere Vorteil von ATRP oder RAFT im Vergleich zur herkömmlichen radikalischen Polymerisationsverfahren besteht darin, daß Polymere mit enger Molekulargewichtsverteilung hergestellt werden können. Ohne daß hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll, weisen die erfindungsgemäßen Polymere eine Polydispersität, die durch M_w/M_n gegeben ist, im Bereich von 1 bis 12, vorzugsweise 1 bis 4,5, besonders bevorzugt 1 bis 3 und ganz besonders bevorzugt 1,05 bis 2 auf.

Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts M_w und das Zahlenmittel des Molekulargewichts M_n können durch bekannte Methoden, beispielsweise durch Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt werden.


Die erfindungsgemäßen Schmierstoffzusammensetzungen umfassen neben den Blockcopolymeren Grundöl.

Als Grundöl ist im Prinzip jede Verbindung geeignet, die für einen hinreichenden Schmierfilm sorgt, der auch bei erhöhten Temperaturen nicht reißt. Zur Bestimmung dieser Eigenschaft können beispielsweise die Viskositäten dienen, wie sie beispielsweise für Motoröle in den SAE-Spezifikationen festgelegt sind. Zu den hierfür geeigneten Verbindungen gehören unter anderem natürliche Öle, mineralische Öle und synthetische Öle sowie Mischungen hiervon.



Natürliche Öle sind tierische oder pflanzliche Öle, wie beispielsweise Klauenöle oder Jojobaöle. Mineralische Öle wurden zuvor als Lösungsmittel ausführlich beschrieben. Sie sind insbesondere hinsichtlich ihres günstigen Preises vorteilhaft. Synthetische Öle sind unter anderem organische Ester, synthetische Kohlenwasserstoffe, insbesondere Polyolefine, die den zuvor genannten Anforderungen genügen. Sie sind meist etwas teurer als die mineralischen Öle, haben aber Vorteile hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit.

Diese Grundöle können auch als Mischungen eingesetzt werden und sind vielfach kommerziell erhältlich.



Die erfindungsgemäßen Schmierstoffe eignen sich insbesondere als Fette und Schmieröle, zu denen unter anderem Motorenöle, Getriebeöle, Turbinenöle, Hydraulikflüssigkeiten, Pumpenöle, Wärmeübertragungsöle, Isolieröle, Schneidöle und Zylinderöle gehören.

Die erfindungsgemäßen Schmierstoffzusammensetzungen können neben den beschriebenen Bestandteilen ein oder mehrere Additive aufweisen, die in der Fachwelt weithin bekannt sind.

Zu diesen Additiven gehören unter anderem Viskositätsindexverbesserer, Antioxidantien, Alterungsschutzmittel, Korrosionsinhibitoren, Detergentien,

Dispergentien, EP-Additive, Entschäumungsmittel, Reibungsminderer, Stockpunkterniedriger, Farbstoffe, Geruchsstoffe und/oder Demulgatoren.

Die Additive bewirken ein günstiges Fließverhalten bei tiefen und hohen Temperaturen (Verbesserung des Viskositätsindexes), sie suspendieren Feststoffe (Detergent-Dispersant-Verhalten), neutralisieren saure Reaktionsprodukte u. bilden einen Schutzfilm auf der Zylinderoberfläche (EP-Zusatz, für "extreme pressure"). Weitere wertvolle Hinweise findet der Fachmann in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Fifth Edition auf CD-ROM, Ausgabe 1998.

Die Mengen, in denen diese Additive eingesetzt werden, sind von dem Anwendungsgebiet des Schmiermittels abhängig. Im allgemeinen beträgt der Anteil des Grundöls jedoch zwischen 25 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 50 bis 75 Gew.-%. Der Anteil an reibungsverminderndem Blockcopolymer in den erfindungsgemäßen Schmierstoffen liegt vorzugsweise im Bereich von 0,01 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 0,01 bis 25 Gew.-%. Es gibt aber auch Fälle, in denen auf die Zugabe eines Grundöls verzichtet werden kann. Wenn beispielsweise das Molekulargewicht des Blockcopolymeren so niedrig gewählt wird, dass es auch ohne Zusatz eines Grundöls gut fließfähig ist, zum Beispiel bei oligomeren Blockcopolymeren, dann kann der Anteil an reibungsverminderndem Blockcopolymer in den erfindungsgemäßen Schmierstoffen auch von 0,01 bis 100 Gew.-% betragen.

Nachfolgend wird die Erfindung durch Beispiele und Vergleichsbeispiele eingehender erläutert, ohne daß die Erfindung auf diese Beispiele beschränkt werden soll.

Beispiele 1 bis 4

Die RAFT-Polymerisationsversuche wurden in einem Rundkolben durchgeführt, der mit Säbelrührer, Heizpilz, Stickstoffüberleitung, Intensivkühler und Tropftrichter ausgestattet war. Dabei wurden 608,0 g des LIMA-Gemisches (LIMA: Gemisch von langkettigen Methacrylaten, welches aus der Reaktion von Methylmethacrylat mit LIAL 125 von Sasol erhalten wurde; C_{12} bis C_{15} Fettalkohol) zusammen mit 2,90 g Cumyldithiobenzoat, 1,22 g tBPO (tert-Butylperoctoat) und 160 g Mineralöl im Reaktionskolben vorgelegt und durch Trockeneiszugabe und Überleiten von Stickstoff inertisiert. Anschließend wurde die Mischung unter Rühren auf 85°C erwärmt.

Nach einer Reaktionszeit von ca. 5 Stunden wurden 32,0 g des dispergierenden Monomers zugegeben. Nach 2,5 Stunden wurden 0,64 g tBPO zugegeben und die Reaktionsmischung über Nacht bei 85°C gerührt. Man erhält eine klare, viskose Lösung des Polymeren in Öl. Die eingesetzten dispergierenden Monomere können der Tabelle 1 entnommen werden.

Die Struktur der VI-Verbesserer wurde mittels chromatographischer Analyseverfahren wie Größenausschlußchromatographie (SEC), Gradienten-Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie (Gradienten HPLC) und zweidimensionaler Flüssigkeits-Chromatographie untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Vergleichsbeispiele 1 bis 4 und 9

855,0 g LIMA werden mit 45,0 g dispergierendem Monomer und 27,0 g Dodecylmercaptan (DDM) gemischt. 11,1 g dieser Mischung werden zusammen mit 100,0 g Mineralöl in den Reaktionskolben einer 2-Liter

Rührapparat mit Säbelrührer, Rührmotor, Kühler, Thermometer, Zulaufpumpe und Inertgaseinleitung gefüllt. Die Apparatur wird inertisiert und mit Hilfe eines Ölbad es auf 100°C aufgeheizt. Die restliche Monomermischung wird mit 1,78 g tBPO (tert-Butylperoctoat) versetzt. Hat der Reaktionskolben die gewünschte Innentemperatur von 100°C erreicht, werden 0,33 g tBPO zugegeben, gleichzeitig der Monomerzulauf mittels Pumpe gestartet. Die Monomerzugabe erfolgt gleichmäßig über einen Zeitraum von 210 min bei o.g. Temperatur. 2 h nach Zulaufende werden nochmals 1,80 g tBPO zugegeben und weitere 2 h bei 100°C nachgerührt. Man erhält eine klare, niedrigviskose Lösung des o.g. Polymeren in Öl.

Man erhält eine klare, viskose Lösung des Polymeren in Öl. Die eingesetzten dispergierenden Monomere können der Tabelle 1 entnommen werden.

Die Struktur der VI-Verbesserer wurde mittels chromatographischer Analyseverfahren wie Größenausschlußchromatographie (SEC), Gradienten-Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie (Gradienten HPLC) und zweidimensionaler Flüssigkeits-Chromatographie untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tab. 1: Zusammensetzung der VI-Verbesserer

	Dispergierendes Monomer	Architektur
Beispiel 1	DMA PMAM	Blockcopolymer
Beispiel 2	HEMA	Blockcopolymer
Beispiel 3	Ethoxyliertes Methacrylat	Blockcopolymer
Beispiel 4	DMAEMA	Blockcopolymer
Vergleichsbeispiel 1	DMA PMAM	Statistisches Copolymer
Vergleichsbeispiel 2	HEMA	Statistisches Copolymer
Vergleichsbeispiel 3	Ethoxyliertes Methacrylat	Statistisches Copolymer
Vergleichsbeispiel 4	DMAEMA	Statistisches Copolymer
Vergleichsbeispiel 9	Keines	Homopolymer

In Tabelle 1 bedeuten

DMA PMAM: N-(3-Dimethylaminopropyl)methacrylamid

HEMA: 2-Hydroxyethylmethacrylat

Ethoxyliertes Methacrylat: Methacrylat erhältlich durch Umesterung von Methylmethacrylat mit @Marlipal O13/120 der Firma Sasol

DMAEMA: Dimethylaminoethylmethacrylat

Beispiele 5 bis 8 und Vergleichsbeispiele 5 bis 8, 10 und 11

Die verschiedenen VI-Verbesserer wurden in einem SN 150 paraffinischen Grundöl in einer solchen Menge gelöst, dass eine vergleichbare kinematische Viskosität bei 120 °C nach ASTM D 445 erhalten wurde. Als Vergleich wurden weiterhin zwei Grundöle ohne VI-Verbesserer so miteinander gemischt, dass ebenfalls die gleiche kinematische Viskosität erhalten wurde. Die so erhaltenen Zusammensetzungen sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Die charakteristischen Viskositätsdaten der verwendeten Formulierungen sind in Tabelle 3 zusammengefasst:

Tab. 2: Zusammensetzung und Charakterisierung der Schmierstoffe

	VI-Verbesserer	Anteil [Gew.-%]	Anteil an Grundöl [Gew.-%]
Vergleichsbsp. 5	Vergleichsbsp. 1	11,0	89,0
Beispiel 5	Beispiel 1	9,5	90,5
Vergleichsbsp. 6	Vergleichsbsp. 2	10,7	89,3
Beispiel 6	Beispiel 2	19,3	80,7
Vergleichsbsp. 7	Vergleichsbsp. 3	15,6	84,4
Beispiel 7	Beispiel 3	19,3	80,7
Vergleichsbsp. 8	Vergleichsbsp. 4	31,5	68,5
Beispiel 8	Beispiel 4	19,2	80,8
Vergleichsbsp. 10	-	0	100
Vergleichsbsp. 11	Vergleichsbsp. 9	31,5	68,5

Tabelle 3

Komponenten	KV120 / mm ² /s ASTM D 445	KV100 / mm ² /s ASTM D 445	KV40 / mm ² /s ASTM D 445	VI
Vergleichsbeisp. 5	9,189	13,26	80,10	168
Beispiel 5	9,183	13,19	83,94	158
Vergleichsbeisp. 6	9,156	13,12	76,09	175
Beispiel 6	9,114	13,15	79,64	167
Vergleichsbeisp. 7	9,195	75,60	12,98	174
Beispiel 7	9,205	92,01	13,54	148
Vergleichsbeisp. 8	9,172	100,5	13,91	140
Beispiel 8	9,188	80,85	13,28	167
Vergleichsbsp. 10	9,241	152,5	14,69	95
Vergleichsbsp. 11	9,196	13,62	92.56	149

Die Eigenschaften der so erhaltenen Schmieröle wurden mittels Reibexperimenten bestimmt.

Die Reibexperimente wurden an einer Mini Traction Machine (PCS Instruments) unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

Tab. 4: Messparameter und Bedingungen für die MTM-Reibteste

Test Rig	PCS MTM 3
Scheibe	Stahl, AISI 52100, Durchmesser = 40.0 mm RMS = 25 - 30 nm, Rockwell C Härte = 63 Elastischer Modul = 207 GPa
Ball	Stahl, AISI 52100, Durchmesser = 19.0 mm RMS = 10 -13 nm, Rockwell C Härte = 58 - 65 Elastischer Modul = 207 GPa
Geschwindigkeit	0.005 m/s - 2.5 m/s
Temperatur	120 °C
Gleit-/Rollverhältnis	50%
Last	30 N = 0.93 GPa max. Hertz'scher Anpressdruck

Als Ergebnis eines Reibexperiments wurden eine Stribeck-Kurven erhalten (Reibkoeffizient als Funktion der Roll-/Gleitgeschwindigkeit), die in den Abbildungen 1 bis 4 dargestellt sind

Abbildung 1 zeigt das Reibverhalten der paraffinbasischen Grundölmischung gemäß Vergleichsbeispiel 10 als Funktion der mittleren Geschwindigkeit der beiden sich gegeneinander bewegenden Oberflächen. Die erhaltenen Daten sind als durchgezogene Linie dargestellt. Im Vergleich dazu zeigt die Reibkurve des Schmieröls mit dem nicht-dispergierenden VI-Verbesserers gemäß Vergleichsbeispiel 11 zwar absolut einen leicht reduzierten Reibkoeffizienten, jedoch keinerlei Verbesserung was das Reibverhalten hin zu niedrigen Geschwindigkeiten betrifft. Die erhaltenen Daten sind als ausgefüllte Kreise (●) dargestellt. Die Krümmung der Kurve ist im Rahmen der Messgenauigkeit nahezu identisch, d.h., dass Misch- und Grenzreibungsbereiche bereits bei unverändert hoher Geschwindigkeit erreicht werden. Die absolute Absenkung

des Reibverlaufs im Fall der polymerhaltigen Formulierung ist hierbei auf den Ersatz von Grundölkomponenten durch einen Anteil an VI-Verbesserer (Vergleichsbeispiel 9) in der Schmierstoffzusammensetzung zurückzuführen.

Abbildung 2 zeigt die Stribeck-Kurven der Schmierstoffmischung gemäß Beispiel 5, Vergleichsbeispiel 5 und Vergleichsbeispiel 11. Die Daten der Schmierstoffmischung gemäß Beispiel 5 sind als offene Quadrate (\square), die Daten der Schmierstoffmischungen gemäß Vergleichsbeispiel 5 und Vergleichsbeispiel 11 sind als ausgefüllte Quadrate (\blacksquare) bzw. als ausgefüllte Kreise (\bullet) dargestellt.

Abbildung 2 zeigt, dass der Schmierstoff, der den VI-Verbesserer gemäß Beispiel 1 enthält, ab einer Geschwindigkeit von 0,4 m/s einen deutlich verminderten Reibwert besitzt. Der Reibverlauf der Stribeck Kurve ist dabei so weit hin zu niedrigen Geschwindigkeiten verschoben, dass im Rahmen der Messmöglichkeiten der Mini-Traction-Machine bis hin zu 0,0056 m/s kein signifikantes Ansteigen des Reibkoeffizienten zu beobachten ist. Im Geschwindigkeitsbereich zwischen 0,4 und 0,04 m/s wird sogar eine leichte Absenkung des Reibkoeffizienten mit sinkender Geschwindigkeit erreicht.

Abbildung 3 zeigt die Stribeck-Kurven der Schmierstoffmischung gemäß Beispiel 6, Vergleichsbeispiel 6 und Vergleichsbeispiel 11. Die Daten der Schmierstoffmischung gemäß Beispiel 6 sind als offene Quadrate (\square), die Daten der Schmierstoffmischungen gemäß Vergleichsbeispiel 6 und Vergleichsbeispiel 11 sind als ausgefüllte Quadrate (\blacksquare) bzw. als ausgefüllte Kreise (\bullet) dargestellt.

Abbildung 4 zeigt die Stribeck-Kurven der Schmierstoffmischung gemäß Beispiel 7, Vergleichsbeispiel 7 und Vergleichsbeispiel 11. Die Daten der

Schmierstoffmischung gemäß Beispiel 7 sind als offene Quadrate (\square), die Daten der Schmierstoffmischungen gemäß Vergleichsbeispiel 7 und Vergleichsbeispiel 11 sind als ausgefüllte Quadrate (\blacksquare) bzw. als ausgefüllte Kreise (\bullet) dargestellt.

Abbildung 5 zeigt die Stribeck-Kurven der Schmierstoffmischung gemäß Beispiel 8, Vergleichsbeispiel 8 und Vergleichsbeispiel 11. Die Daten der Schmierstoffmischung gemäß Beispiel 8 sind als offene Quadrate (\square), die Daten der Schmierstoffmischungen gemäß Vergleichsbeispiel 8 und Vergleichsbeispiel 11 sind als ausgefüllte Quadrate (\blacksquare) bzw. als ausgefüllte Kreise (\bullet) dargestellt.

Patentansprüche

1. Schmierstoffzusammensetzung mit guten Reibeigenschaften, umfassend Grundöl sowie mindestens ein Additiv mit reibungsvermindernden Eigenschaften, dadurch gekennzeichnet, das Additiv mit reibungsvermindernden Eigenschaften ein Blockcopolymer ist, wobei das Blockcopolymer hydrophobe Segmente P und polare Segmente D umfasst, wobei die hydrophoben Segmente durch Polymerisation von Monomerenzusammensetzungen erhalten werden, die
 - a) 0 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomerenzusammensetzungen zur Herstellung der hydrophoben Segmente, einer oder mehreren ethylenisch ungesättigten Esterverbindungen der Formel (I)



worin R Wasserstoff oder Methyl darstellt, R¹ einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen bedeutet, R² und R³ unabhängig Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel -COOR' darstellen, worin R' Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen bedeutet,

b) 50 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomerenzusammensetzungen zur Herstellung der hydrophoben Segmente, einer oder mehreren ethylenisch ungesättigten Esterverbindungen der Formel (II)

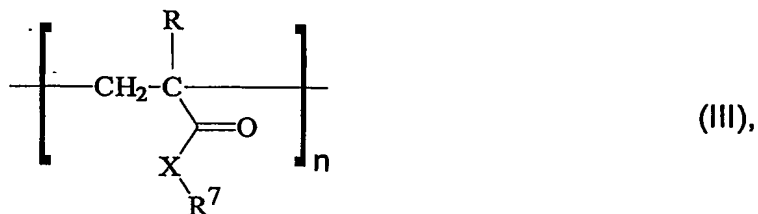


worin R Wasserstoff oder Methyl darstellt, R⁴ einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen bedeutet, R⁵ und R⁶ unabhängig Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel -COOR'' darstellen, worin R'' Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen bedeutet,

c) 0 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomerenzusammensetzungen zur Herstellung der hydrophoben Segmente, Comonomer

umfasst,

und wobei die polare Segmente durch die Formel (III) darstellbar sind,



worin R unabhängig Wasserstoff oder Methyl, R⁷ unabhängig eine 2 bis 1000 Kohlenstoffatome umfassende Gruppe mit mindestens einem Heteroatom, X unabhängig ein Schwefel- oder Sauerstoffatom oder eine Gruppe der Formel NR⁸, worin R⁸ unabhängig Wasserstoff oder eine Gruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und n eine ganze Zahl größer oder gleich 3 darstellt.

2. Schmierstoffzusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest R^7 in Formel (III) mindestens eine Gruppe der Formel $-OH$ oder $-NR^8R^8$, worin die Reste R^8 unabhängig Wasserstoff oder eine Gruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen umfasst.
3. Schmierstoffzusammensetzung gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe X in Formel (III) durch die Formel NH darstellbar ist.
4. Schmierstoffzusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Zahlenverhältnis von Heteroatomen zu Kohlenstoffatomen im Bereich von 1:1 bis 1:5 liegt.
5. Schmierstoffzusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest R^{10} höchstens 10 Kohlenstoffatome umfasst.
6. Schmierstoffzusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das polare Segment D durch Polymerisation von Aminoalkyl(meth)acrylate, Aminoalkyl(meth)acrylatamide und/oder Hydroxyalkyl(meth)acrylate erhältlich ist.
7. Schmierstoffzusammensetzung gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das polare Segment D durch Polymerisation von 2-Hydroxyethylmethacrylat und/oder N-(3-Dimethylaminopropyl)methacrylamid erhältlich ist.

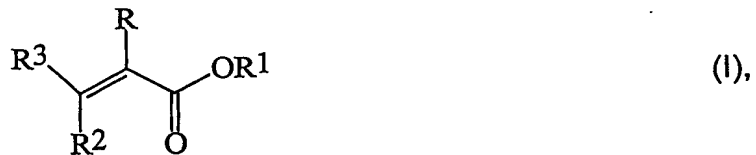
8. Schmierstoffzusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüchen, dadurch gekennzeichnet, dass das Blockcopolymer ein Diblock-, Triblock-, Multiblock-, Kamm- und/oder Sterncopolymer ist.
9. Schmierstoffzusammensetzung gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass m und n unabhängig 1 oder 2 bedeuten.
10. Schmierstoffzusammensetzung gemäß Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass das hydrophobe Segment P einen über das Gewicht gemittelten Polymerisationsgrad im Bereich von 20 bis 5000 aufweist.
11. Schmierstoffzusammensetzung gemäß Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass das polare Segment D einen über das Gewicht gemittelten Polymerisationsgrad im Bereich von 10 bis 1000 aufweist.
12. Schmierstoffzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis von den polaren Segmenten D zu den hydrophoben Segmenten P im Bereich von 1:1 bis 1:100 liegt.
13. Schmierstoffzusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüchen, dadurch gekennzeichnet, dass die Schmierölzusammensetzung Viskositätsindexverbesserer, Antioxidantien, Korrosionsinhibitoren, Detergentien, Dispergentien, EP-Additive, Entschäumungsmittel, Reibungsminderer und/oder Demulgatoren umfasst.

14. Schmierstoffzusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüchen, dadurch gekennzeichnet, dass das Blockcopolymer mit den Segmenten P und D in einer Menge im Bereich von 0,01 bis 100 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 50 Gew.-% vorhanden ist.
15. Verfahren zur Herstellung von Schmierstoffzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass man in einem Schmieröl Monomerenzusammensetzungen mittels Initiatoren, die eine übertragbare Atomgruppe aufweisen, und einem oder mehreren Katalysatoren, die mindestens ein Übergangsmetall umfassen, in Gegenwart von Liganden, die mit dem oder den metallischen Katalysatoren eine Koordinationsverbindung bilden können, polymerisiert, wobei getrennt voneinander hydrophobe und polare Segmente durch Variation der Monomierzusammensetzung während der Polymerisation gebildet werden.
16. Verfahren zur Herstellung von Schmierstoffzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass man in einem Schmieröl Monomerenzusammensetzungen in Gegenwart von Dithiocarbonsäureestern polymerisiert, wobei getrennt voneinander hydrophobe und polare Segmente durch Variation der Monomierzusammensetzung während der Polymerisation gebildet werden.
17. Verwendung einer Schmierstoffzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14 als Getriebeöle, Motorenöle, Hydrauliköle oder Fette.

Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft Schmierstoffzusammensetzung mit guten Reibeigenschaften, umfassend Schmieröl sowie mindestens ein Additiv mit reibungsvermindernden Eigenschaften, dadurch gekennzeichnet, dass Additiv mit reibungsvermindernden Eigenschaften ein Blockcopolymer ist, wobei das Blockcopolymer hydrophobe Segmente P und polare Segmente D umfasst, wobei die hydrophoben Segmente durch Polymerisation von Monomerenzusammensetzungen erhalten werden, die

a) 0 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomerenzusammensetzungen zur Herstellung der hydrophoben Segmente, einer oder mehreren ethylenisch ungesättigten Esterverbindungen der Formel (I)



worin R Wasserstoff oder Methyl darstellt, R¹ einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen bedeutet, R² und R³ unabhängig Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel -COOR' darstellen, worin R' Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen bedeutet,

b) 50 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomerenzusammensetzungen zur Herstellung der hydrophoben Segmente, einer oder mehreren ethylenisch ungesättigten Esterverbindungen der Formel (II)

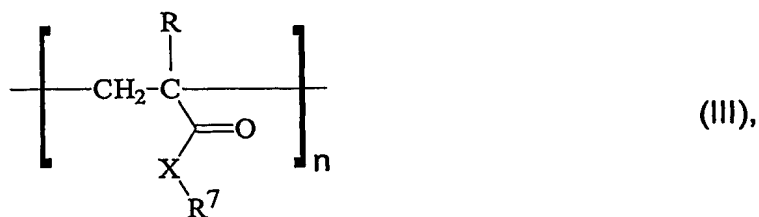


worin R Wasserstoff oder Methyl darstellt, R⁴ einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen bedeutet, R⁵ und R⁶ unabhängig Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel -COOR'' darstellen, worin R'' Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen bedeutet,

c) 0 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomerenzusammensetzungen zur Herstellung der hydrophoben Segmente, Comonomer

umfasst,

und wobei die polare Segmente durch die Formel (III) darstellbar sind,



worin R unabhängig Wasserstoff oder Methyl, R⁷ unabhängig eine 2 bis 1000 Kohlenstoffatome umfassende Gruppe mit mindestens einem Heteroatom, X unabhängig ein Schwefel- oder Sauerstoffatom oder eine Gruppe der Formel NR⁸, worin R⁸ unabhängig Wasserstoff oder eine Gruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und n eine ganze Zahl größer oder gleich 3 darstellt.

Abbildung 1:

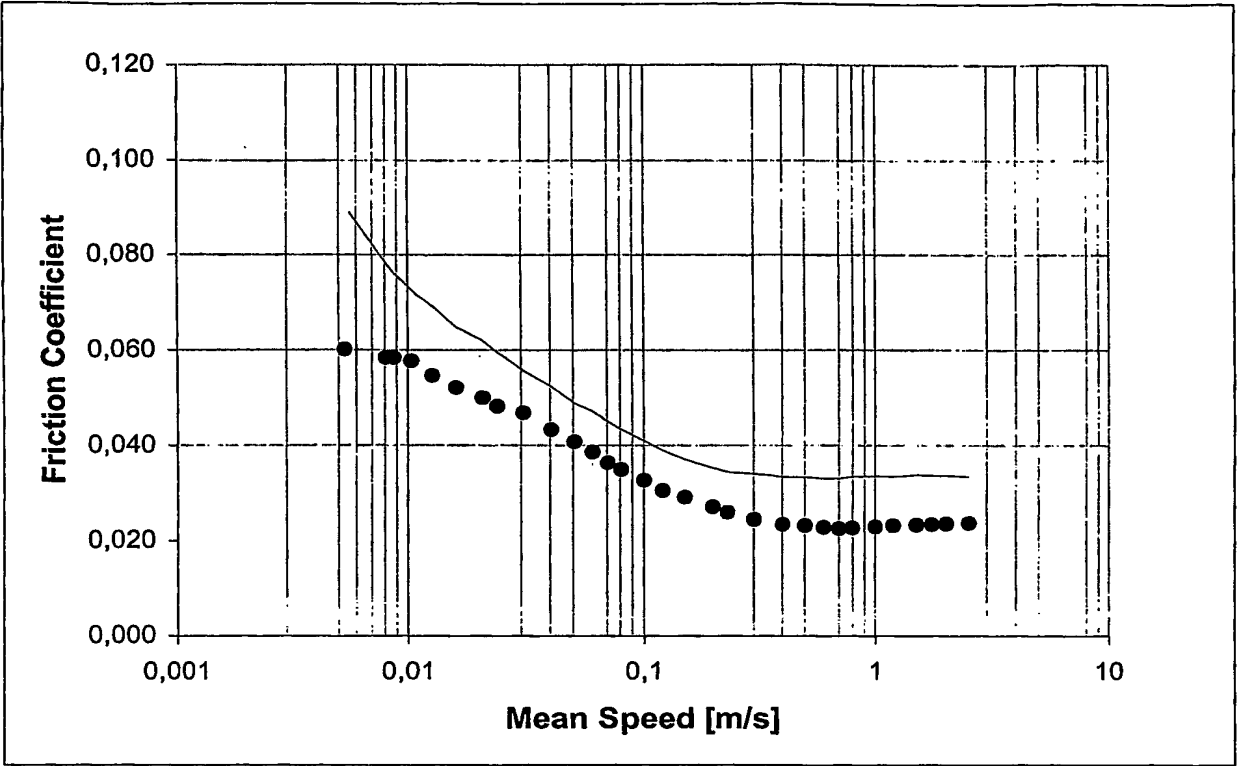
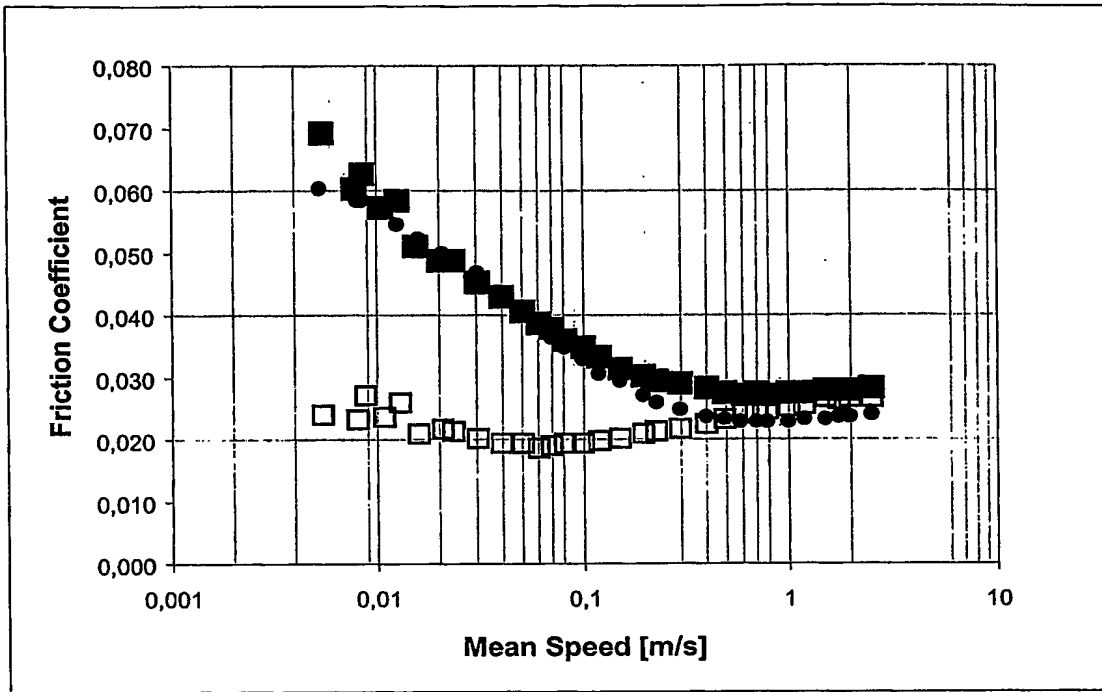
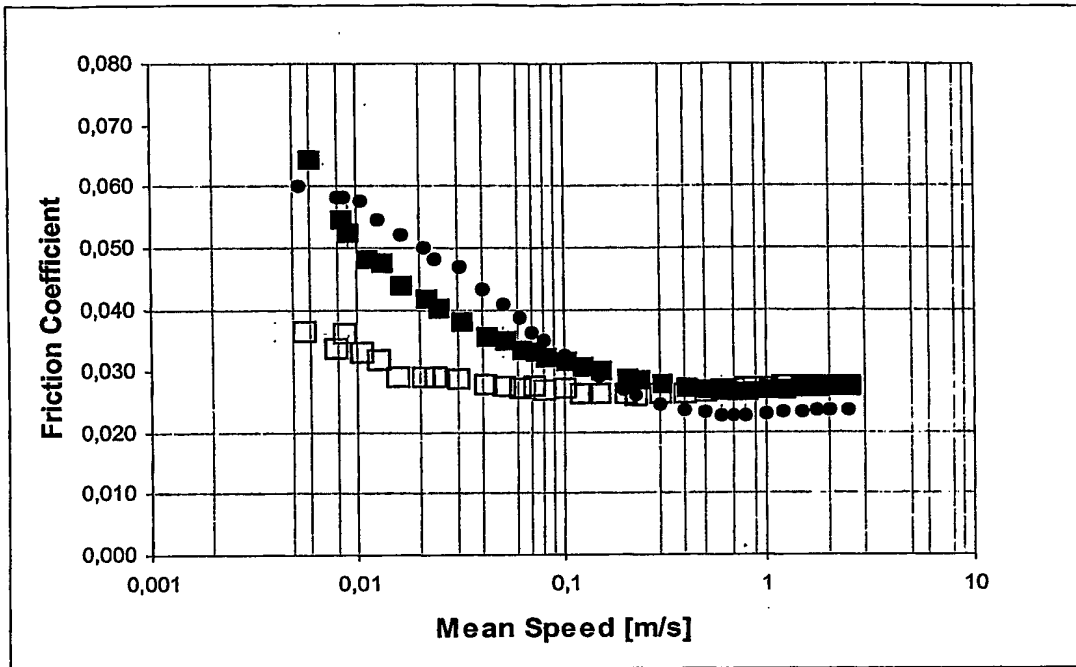


Abbildung 2:



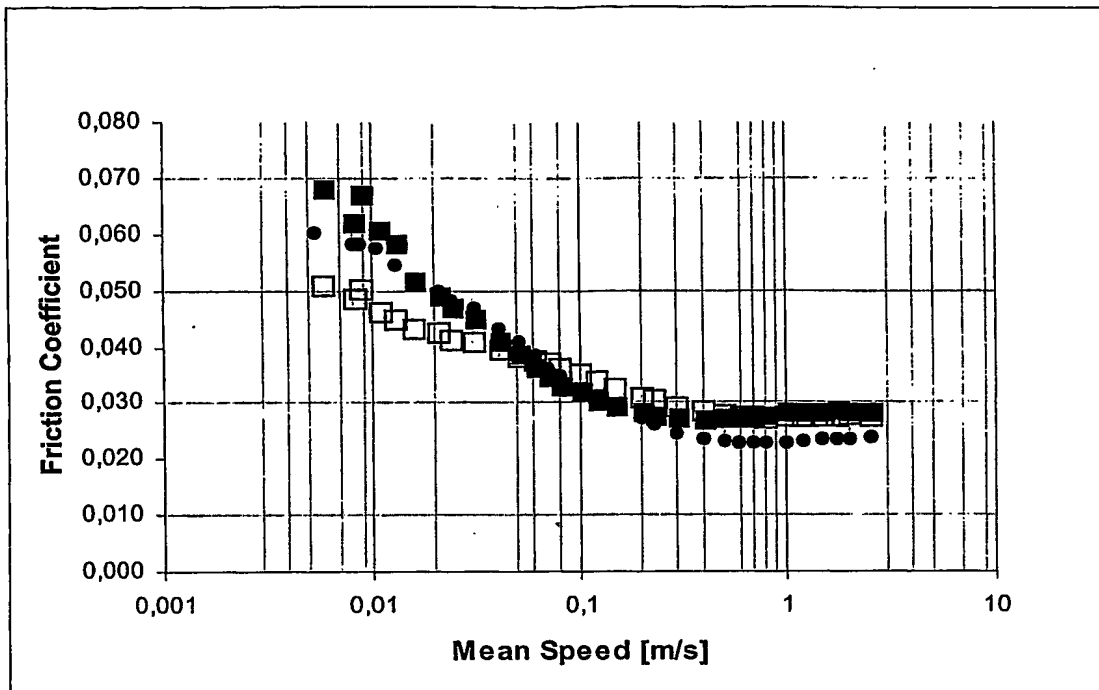
Reibwerte von Beispiel 5 (□), Vergleichsbeispiel 5 (■) und Vergleichsbeispiel 11 (●)

Abbildung 3:



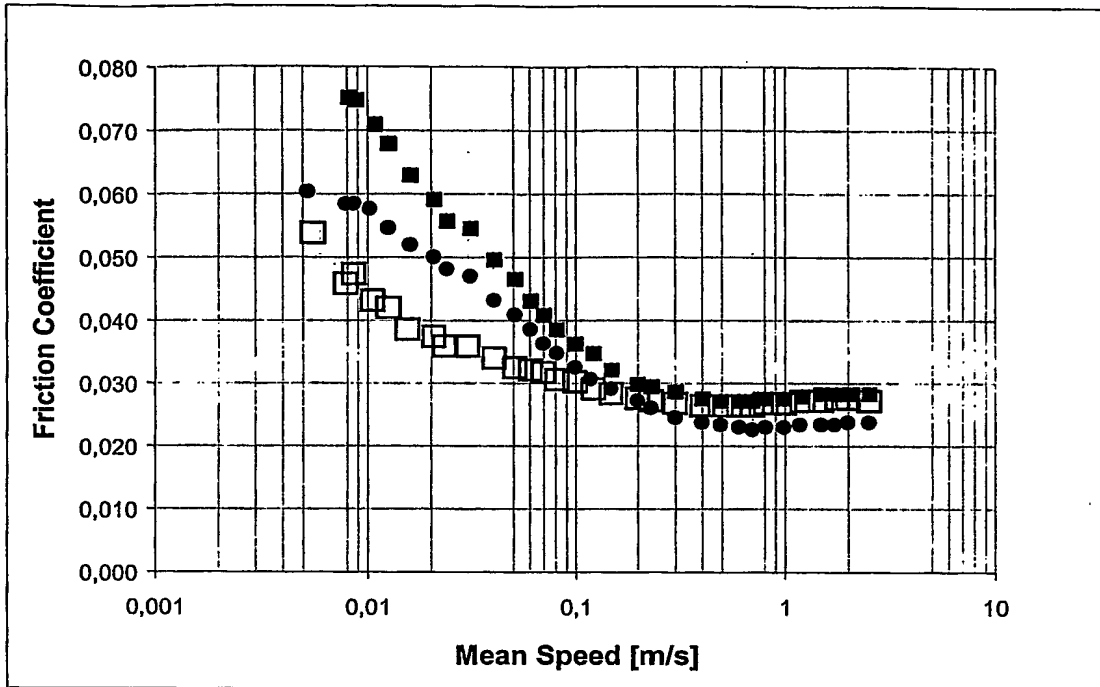
Reibwerte von Beispiel 6 (□), Vergleichsbeispiel 6 (■) und Vergleichsbeispiel 11 (●)

Abbildung 4:



Reibwerte von Beispiel 7 (□), Vergleichsbeispiel 7 (■) und Vergleichsbeispiel 11 (●)

Abbildung 5:



Re

ibwerte von Beispiel 8 (□), Vergleichsbeispiel 8 (■) und Vergleichsbeispiel 11 (●)

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**